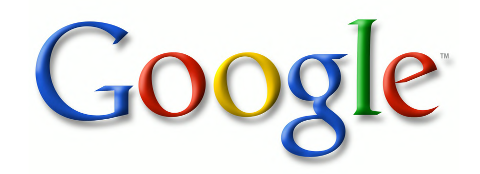




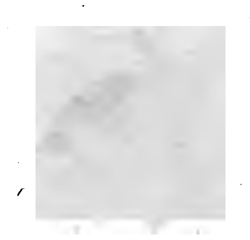






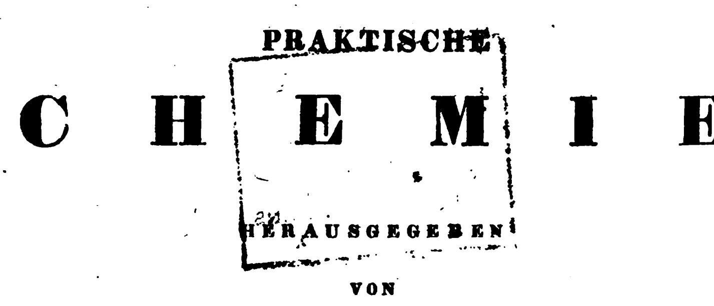






# JOURNAL

FÜR



# PRAKTISCHE CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON


OTTO LINNÉ ERDMANN

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÆT ZU LEIPZIG

UND

RICHARD FELIX MARCHAND

LEHRER D. CHEMIE A. D. K. PR. ARTILLERIE- U. INGENIEURSCHULE Z. BERLIN.



ACHTZEHNTER BAND.


UNTER MITWIRKUNG

DER HERREN

ENZMANN, FUCHS, v. KOBELL, LAMPADIUS, LIEBIG, LOEWIG, MULDER, OSANN, PETZHOLDT, STEINBERG, WACKENRODER, WOEHLER.


LEIPZIG 1839.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

# JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

# CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÆT ZU LEIPZIG.

UND

RICHARD FELIX MARCHAND

LEHRER D. CHEMIE A. D. K. PR. ARTILLERIE- U. INGENIEURSCHULE Z. BERLIN.

---

JAHRGANG 1839.

DRITTER BAND.

---

LEIPZIG 1839.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

# Inhalt des achtzehnten Bandes des Journals für praktische Chemie.

## Erstes und zweites Heft.

## Drittes Heft.



## Viertes Heft.

## Fünftes Heft.



## Sechstes Heft.



## Siebentes Heft.

## Achtes Heft.

# I.

# Ueber die chemische Zusammensetzung und die Eigenschaften des Geschützmetalles.

## 1. Ueber den Werth der chemischen Analyse des Gechützmetalles.

Von

R. F. MARCHAND.

Die grosse Wichtigkeit, welche der Besitz eines allen Anrderungen vollkommen entsprechenden Kanonenmetalls hat, ist einleuchtend, dass man zu allen Zeiten, in denen man einen sgedehnten Gebrauch von dem Geschütze machte, viele ufmerksamkeit darauf verwendet hat, sich ein solches zu verhaffen. Alle kriegführende Mächte haben enorme Summen opfert, um Erfahrungen zu sammeln, welches Metall dem anrn vorzuziehen sei, ob das Eisen, oder die Bronze, von weler Composition die letztere sein müsse, und welche Verfahngsweisen bei dem Gusse aus beiden Metallen anzuwenden n. Gelehrte Chemiker, Hüttenmänner von Fach, praktisch d theoretisch gebildete Artilleristen haben unzählige Versuche gestellt, um ein Geheimniss zu lösen, dessen Aufdeckung für Wissenschaft, wie für die Anwendung von so hohem Inresse sein musste. Indessen ist es nicht zu leugnen, dass alle ese Kräfte, wenn auch nicht vergeblich verschwendet, doch jetzt nur noch mit wenig Erfolg angewendet worden sind. Wir können es uns nicht verhehlen, dass wir fast eben so sehr och in der Kindheit mit unserer Wissenschaft des Geschützusses sind, wie wir es vor Hunderten von Jahren waren.

Es ist zwar wahr, dass wir gewöhnlich, wenn man un-

sere Leistungen mit denen unserer Vorfahren vergleicht, zu hart beurtheilt werden; indem das Alte übermässiges Lob, das Neue mindestens oft unverdienten Tadel erhält. So geht es uns z. B. bei der Beurtheilung unserer Bauwerke, welchen der Vorwurf gemacht wird, minder haltbar zu sein, als es die der Alten waren, was zum Theil an schlechterem Mörtel liegen soll, während doch ein jeder Chemiker weiss, dass ein guter Mörtel gerade im Anfange nicht sehr fest hält, während er durch ein höheres Alter immer besser und endlich mit dem Bausteine gleichsam Eines wird. Wenn man unsere jetzigen Gebäude nach hundert und mehr Jahren zerstören wollte, würde man dieselben Schwierigkeiten finden, welche sich uns bei der Zerstörung alter Bauwerke täglich entgegenstellen.

So ist es auch, wenigstens zum Theil, bei der Vergleichung unserer heutigen Geschütze mit den alten. Wenn diese lange Zeit gebraucht werden konnten, ohne schadhaft zu werden, und viel länger als die heutigen, so liegt der Grund gewiss sehr häufig darin, dass viel weniger daraus geschossen, viel schwächeres und oft weniger Pulver angewendet wurde.

Das langsame Feuern, welches oft so verzögert wurde, dass in einer Stunde nicht mehr als 3 — 4 Schüsse geschahen, konnten, bei sonst gutem Geschütze, diesem wenig Nachtheil bringen; die dem Metalle so schädliche Temperatur-Erhöhung wurde mit Sorgfalt vermieden, und das Rohr hatte, so zu sagen, immer genug Zeit, sich wieder erholen zu können. Sowohl in dem Kriege als namentlich bei den Uebungen der heutigen Artillerie, Schiessübungen, Manoeuvren, Probeschiessen etc., wird wohl selten ein so langsames Feuern vorkommen.

Ich habe Gelegenheit gehabt, Versuchen beizuwohnen, welche angestellt wurden, um die Haltbarkeit der Lafetten zu prüfen, und wo ein 6 Pfder, eine Haubitze und ein 12 Pfder beschossen wurden, und zwar mit einer solchen Schnelligkeit, dass 70 Schuss in einer Stunde aus jedem Geschütz geschahen. Hierbei war die Temperatur des Sechspfünders z. B. in der ersten Stunde schon bis auf 78° R., beim 120sten Schusse auf 83° R. gestiegen. Das Rohr hatte dabei Risse bekommen, und der Pulverschleim drang aus der Seele durch das Metall bis auf die Oberfläche durch. Wenn gleich dieses Rohr ohne Zweifel an und für sich von schlechter Beschaffenheit war, so ist es

doch die Frage, ob z. B. ein eben so dünnes von den so gerühmten altspanischen Kanonen diese Probe ausgehalten haben würde. Zu bezweifeln ist es wenigstens nicht, dass sie niemals einer solchen enormen Prüfung sind unterworfen worden.

Schon die hohe Temperatur, welche das Rohr durch die rasch aufeinander folgenden Schüsse erhielt, musste sehr nachtheilig auf dasselbe einwirken; die bekannte Erfahrung, dass man, wenn ein Rohr zerbrochen werden soll, dieses heiss macht, ist hierfür ein hinreichender Beleg. In einer zweiten Abhandlung, „*Ueber die chemischen und physikalischen Eigenschaften einiger Kupferlegirungen*" werde ich von dieser Erscheinung weitläufiger Rechenschaft geben, da ein weiteres Eingehen auf diese Sache uns hier zu sehr von dem Gegenstande vorliegender Denkschrift abziehen würde.

Aus allen Erfahrungen, welche in der Kriegsgeschichte, in älteren und neueren Lehrbüchern der Artillerie niedergelegt sind, geht hervor, dass zu allen Zeiten aus dem verschiedensten Material, von den verschiedensten Künstlern gute und schlechte Geschütze gegossen worden sind. Wer aber die Umstände vergleicht, welchen die Geschütze der heutigen Zeit und der früheren Perioden unterworfen worden, der wird leicht ein für unsere Geschütze günstiges Resultat erlangen. Es ist hier nicht der Ort, diese Erfahrung festzustellen, und die Richtigkeit derselben hat auf den Inhalt unserer Abhandlung zu wenig Einfluss, als dass es nöthig erschiene, dabei länger verweilen zu wollen.

Zu gleicher Zeit steht indessen auch fest, dass wir noch nicht im Besitze der Mittel sind, um uns willkührlich ein gutes Kanonenmetall, sei es Eisen oder Bronze, und daraus ein gutes Geschütz anzufertigen.

Seit die Chemie auf einer höheren Stufe der Wissenschaftlichkeit steht, seitdem namentlich die chemische Analyse zu einer bewundrungswürdigen Genauigkeit gelangt ist, hat man oft bei ihr Hülfe gesucht, um sich aus einer Verlegenheit zu retten, welche alle anderen Wissenschaften nicht zu entfernen vermochten. Leider kann man nicht sagen, dass sie den Erwartungen entsprochen hätte, mit denen man sich zu ihr gewendet hatte. Ob man der Chemie daraus einen Vorwurf machen darf, *ob man in Zukunft sich mehr von ihr versprechen darf?* sind nament-

lich die Fragen, mit deren Beantwortung wir uns hier vornehmlich beschäftigen wollen.

Die chemische Analyse hat zwei Fragen bei der Untersuchung der Körper zu unterscheiden, und zwar, *welche* Stoffe sind in denselben vorhanden? und *in welcher Menge* sind sie darin vorhanden? die qualitative und die quantitative Analyse.

Die qualitative Analyse ist, sobald sie sich auf wenige, immer wiederkehrende Stoffe bezieht, eine sehr leicht zu erlernende und auszuführende Arbeit; und es gehört sehr wenig dazu, sich darin die gehörige Geschicklichkeit zu erwerben, weshalb alle Personen, welche Gelegenheit haben, davon Gebrauch zu machen, sich billig dieselbe anzueignen suchen sollten. Dabei ist dieselbe von der höchsten Wichtigkeit, so dass die geringe Mühe, die man auf ihre Erlernung zu verwenden hat, sehr bald sich belohnt machen wird. Wir können z. B. durch dieselbe mit der grössten Leichtigkeit, mit der grössten Sicherheit Spuren von fremden Metallen in dem Kupfer, Zinn, Zink u. s. w. entdecken. Die Gegenwart des Bleies in dem Kupfer macht das letztere zu dem artilleristischen Gebrauch fast völlig untauglich; wir finden diese Verunreinigung sehr leicht, indem wir das Metall in Salpetersäure auflösen, Schwefelsäure hinzusetzen, die Menge zur Trockne abdampfen und den Rückstand in Wasser lösen. Das unlösliche schwefelsaure Bleioxyd bleibt als weisses Pulver zurück, während sich das schwefelsaure Kupferoxyd auflöst. So kann man sehr leicht entdecken, ob Gold, Silber, Kohle, Kupferoxydul u. s. w. darin enthalten sind. Alle diese Substanzen können in dem käuflichen Kupfer vorkommen und kommen wirklich darin vor. Es wäre sogar unmöglich, im Grossen ein Kupfer anzufertigen, welches vollkommen rein sein sollte. Wir sind kaum in den chemischen Laboratorien im Stande, uns diess zu verschaffen, und es würde mit enormen Kosten verknüpft sein, es in bedeutenden Quantitäten darzustellen. Die Reinheit des Metalls ist von so sehr vielen Einflüssen abhängig, dass man nicht einmal von derselben Hütte immer ein gleiches Metall erhalten kann. Geringe Beimengungen anderer Erze als der gewöhnlich verarbeiteten, andere Kohlen als man meist anzuwenden pflegt, ein etwas veränderter Gang des Ofens, alle diese Umstände bringen schon eine Verschiedenheit des Metalls hervor. Es giebt zwar Kupfersorten, welche

immer, wenigstens hinsichtlich eines oder des andern Bestandtheiles, dieselbe vollkommene Reinheit zeigen, z. B. das Amalgamationskupfer, welches völlig bleifrei ist; so die brasilianischen Kupfermünzen, welche fast völlig silberfrei sind (ich habe Münzen von zwei sehr verschiedenen Prägejahren untersucht und in beiden dieselbe, ungemein geringe Menge Silber gefunden), aber theils sind diese Metallsorten selten und daher sehr theuer, theils sind manche Bestandtheile durchaus nicht schädlich, wie eben das Silber; so dass es eine ganz falsche Maassregel sein würde, mit bedeutenden Kosten ein Kupfer anzukaufen, weil es immer denselben höchst geringen Silbergehalt zeigt. Ein solches constantes Verhältniss indessen ist selten, und wir finden uns oft getäuscht, wenn wir einer einstmals angestellten Untersuchung zufolge eine bestimmte Kupfersorte für gut halten und sie im Vertrauen darauf kaufen und verarbeiten. So steht z. B. das sogenannte *japanische Kupfer* in dem Rufe hoher Reinheit, eben so das *russische Copekenkupfer*, und beide mit völligem Rechte. Das letztere, welches sehr vielfältig verbraucht wird zu Arbeiten, die ein reines, namentlich eisenfreies Kupfer erfodern, wird gewiss selten den Erwartungen nicht entsprechen, und die Materialien, die Fabrication, aus denen es hervorgeht bürgen dafür; aber es könnte sehr leicht möglich sein, dass eine Hütte, welche z. B. meist Malachit und ähnliche Erze verarbeitet, zufällig auch ein unreines Mineral mit benutzt, so dass das Kupfer das eine Mal nicht so rein ausfällt wie gewöhnlich. Es ist nicht zu läugnen, dass das Copekenkupfer zuweilen Beimengungen zeigt, die sich meist darin nicht finden.

Es ist schon bemerkt, dass ein so complicirter Process wie der des Hüttenbetriebes, namentlich bei manchen Metallen, es ganz unmöglich macht, *völlig reines* Metall zu erhalten, und man muss sehr froh sein, wenn man ein *von gewissen Verunreinigungen völlig freies Product* bekommt. Man darf daher niemals so weit gehen, ein Metall zur Anwendung verwerfen zu wollen, welches fremde Bestandtheile enthält, und niemals ein solches Metall verlangen; weil diese Bedingung unmöglich erfüllt werden kann. Das Arsenik ertheilt den meisten Metallen Eigenschaften, welche ihm nicht mit Unrecht den Namen „Feind der Metalle" zugezogen haben. Es ist daher sehr natürlich, dass

man die Beimischung dieses Metalls so viel als möglich zu vermeiden sucht. Zinn und Zink sind gleichsam von Arsenik verfolgt, und es erfordert ausserordentliche Anstrengungen, sie davon zu befreien. Im Grossen sind diese Operationen durchaus nicht auszuführen, daher es eine unausführbare Vorschrift sein würde, nur vollkommen arsenikfreies Metall verarbeiten zu dürfen.

In dergleichen Fällen reicht nun die qualitative Analyse kaum aus, wenn sie nicht von vorn herein nachweist, dass von den fremden, schädlichen Metallen nur Spuren vorhanden sind. Es wird oft nöthig sein, dass die quantitative Analyse ihr zu Hülfe eilt, um zu erweisen, ob dieselben die Grenzen der geduldeten Menge überschreiten.

Ein zweiter Umstand, welchen man bei der qualitativen Analyse und den daraus gezogenen Schlüssen zu berücksichtigen hat, ist der, dass manche fremde Beimengungen das Metall zu dem Kanonengusse nicht nur nicht untauglich machen, sondern es vielmehr verbessern.

Wir wissen, dass man seit alten Zeiten der Bronze, welche eigentlich nur aus Kupfer und Zinn bestehen soll, andere Metalle hinzugesetzt hat, Antimon, Eisen, Zink u. s. w., ohne dem Geschütz dadurch von seiner Güte zu rauben; im Gegentheil sind dergleichen fremde Beimengungen oft sehr vortheilhaft erfunden worden.

Aber auch hierüber stehen unsere Erfahrungen nicht fest. Während einmal der Zusatz von Eisen z. B. von effectivem Nutzen zu sein schien, ist er ein andermal augenscheinlich die Ursache einer geringen Haltbarkeit der Geschütze gewesen; und dasselbe fand bei anderen Metallen statt. In jedem Falle folgt daraus, dass man nicht unbedingt ein Metall gewisser fremder Beimengungen wegen verwerfen müsse.

Mit derselben Gewissheit folgt indessen auch daraus, dass es nothwendig ist, *die qualitative Analyse in jedem einzelnen Falle der Anwendung auszuführen*, da sehr leicht ein Metall, auch von derselben Quelle her bezogen, einmal sehr gut und ein andermal viel weniger gut sein kann. Es giebt zwar einfachere Mittel, die sicher und schneller ausgeführt werden können, um zu beurtheilen, ob ein Metall rein, ob es unrein sei. So z. B. ist die Prüfung der Ductibilität des

Kupfers ein sehr gutes Mittel, sich schnell von der Reinheit desselben zu überzeugen. Nur *sehr reines* Kupfer lässt sich mittelst des Hammers in sehr dünne Blätter ausschlagen, ohne in der Mitte und an den Rändern zu reissen, und es würde ziemlich leicht sein, die Grenzen darüber festzustellen; eben so sind bei dem Zinne das stärkere oder schwächere sogenannte *Schreien* beim Biegen, so auch das Ansehen des Bruchs, endlich das spec. Gew., der Schmelzpunct u. s. w. Kennzeichen, aus denen man auf seine grössere oder geringere Reinheit zu schliessen vermag; indessen bleiben diese Schlüsse doch immer innerhalb sehr weiter Grenzen und können auf keine Weise die qualitative Analyse bei einem Verfahren ersetzen, wo ein gewisser Grad von Genauigkeit erfordert wird.

Der Geschützguss ist so äusserst kostspielig und wird es namentlich für Mächte, welche eine bedeutende Anzahl von Kanonen zu besitzen genöthigt sind, dadurch, wenn viele derselben misslingen; das Beschiessen derselben ist zugleich bei fehlerhaftem Gusse eine so gefahrvolle Beschäftigung und hat zu so vielen Unfällen Anlass gegeben, dass man kein Mittel versäumen darf, diese Gefahren und die Kosten zu vermindern. Die qualitative Analyse ist ein Mittel dazu, und sie darf um so weniger unterlassen werden, da sie, wie gesagt, so leicht auszuführen ist.

Ein anderes Verhältniss findet bei der quantitativen Analyse statt. Diese bietet aus mehreren Rücksichten viel bedeutendere Schwierigkeiten dar. Sie soll das relative Verhältniss der in dem Geschützmetalle vorhandenen Metalle bestimmen, soll diess mit der grössten Genauigkeit, und zwar, um daraus einen Schluss auf die Güte und Brauchbarkeit des Metalles zu ziehen.

Der erste schwierige Punct, welcher sich für die Praxis uns dabei entgegenstellt, ist die Frage: Welches ist das beste Verhältniss, in dem man Kupfer und Zinn mit einander zu Kanonengut legiren soll? Diese Frage ist natürlicher Weise sehr häufig aufgeworfen, aber auch eben so oft anders beantwortet worden.

Betrachten wir die Vorschriften, welche in den verschiedenen Artillerien darüber gegeben sind, so finden wir die merkwürdigsten Differenzen, und alle diese Vorschriften gründen sich auf vieljährige Erfahrungen. Diese äusserst verschiedenen An-

gaben über das beste Verhältniss finden sich, so lange man überhaupt Geschütze goss. Um nicht in ein zu weitläufiges Detail einzugehen, genüge es, 2 Verhältnisse anzuführen, welche man gewiss als die äussersten Grenzen ansehen darf; es ist diess die Vorschrift, nach welcher Luther in Sachsen um 1789 goss und welche 5ß Zinn angab, und eine andere, nach welcher zu Turin gegossen wurde und die 20ß Zinn betrug. Zwischen diesen beiden Extremen giebt es keine Zahl, welche nicht wenigstens einige Male versucht worden wäre.

Man sollte glauben, diese unzähligen Erfahrungen, welche sich, im Grunde genommen, bei dem Gusse eines jeden einzelnen Geschützes wiederholen mussten, hätten zu einem sichern Resultate geführt, von dem man nicht abzugehen genöthigt wäre; indessen ist bekannt, wie wenig diess der Fall ist.

Wir finden es unzählige Male, dass Geschütze von derselben Zusammensetzung, demselben Kaliber, unter gleichen Bedingungen beschossen, einmal vortrefflich hielten, einmal sehr schlecht sich zeigten. So bei den bekannten Versuchen zwischen Berenger's und Poitevin's Geschützen, wo die vierpfündigen Geschütze *Fougueuse*, *Follette* und *L'habile*, jedes 11 Theile Zinn auf 100 Th. Kupfer haltend, sehr verschieden waren. Während das erstere 3000 Schüsse ertrug, hielt das zweite 2500 und das dritte 569 Schüsse aus. Die 16pfündige *Médée*, welche, wie die 16pfündige *Sirène*, 7,6 Theile Zinn auf 100 Theile Kupfer enthielt, ertrug nur 50 Schüsse, während diese 468 aushielt. Die *Pallas* und die *Bellone*, von demselben Kaliber, bestanden aus 100 Kupfer und 8,3 Zinn; jene hielt 825, diese 3350 Schüsse.

Diese Beispiele würden sich ausserordentlich vermehren lassen, und schon die erwähnte Versuchsreihe zwischen den Poitevin'schen und Berenger'schen Geschützen liefert deren genug.

Wir finden, dass die meisten Staaten für ihre Artillerie verschiedene Vorschriften gegeben haben. Es sind nach diesen Geschütze gegossen worden, welche sehr gut und sehr schlecht gehalten haben. Es ist sogar geschehen, dass dergleichen Geschütze, nicht wie die bronzenen es pflegen, nur aufgerissen sind, sondern sie sind selbst gesprungen und haben die bedienende Mannschaft theils getödtet, theils verwundet. Diese Vor-

fälle kommen in allen Artillerien vor, sind zu allen Zeiten vorgekommen, so dass man in Verlegenheit sein würde, sollte man mit Sicherheit ein bestimmtes Verhältniss als bestes angeben.

Wenn man einige Wichtigkeit auf die chemische Zusammensetzung des Geschützes legt, und wenn man glaubt, dass es wesentlich darauf ankomme, dass die gegebene Vorschrift erfüllt werde, so muss man sich zuvor von den ausserordentlichen Schwierigkeiten überzeugen, welche die Ausführung dieser Vorschrift mit sich bringt. Wird eine Vorschrift gegeben, welche sich auf das relative Verhältniss zwischen Kupfer und Zinn bezieht, so kann diese zuerst nur angewendet werden, wenn das Geschütz aus neuem Metalle gegossen werden soll. Es ist dann nichts leichter, wie es scheint, als 100 Th. Kupfer mit 10, 11, 12 Th. Zinn u. s. w. zusammenzuschmelzen, so dass auch die Composition dieses Verhältniss besitze. Bekanntlich wird heut zu Tage selten nur Geschütz aus neuem Metall gegossen; es ist 1) so viel altes Geschütz vorhanden, welches umgegossen werden muss, dass daraus fast der ganze Bedarf bestritten werden kann, und 2) ist es eine fast allgemein verbreitete Meinung, dass umgegossenes Geschütz viel besser sei als neugegossenes. Dieses Letzte mag sich in sehr vielen Fällen bestätigt haben, ist aber durchaus nicht unbedingt anzunehmen, um so weniger, da wir Fälle kennen, in denen Geschütze, welche aus ganz vortrefflichen Rohren gegossen waren, unvergleichlich schlechter als diese ausfielen. Wir wollen diesen Fall vorläufig bei Seite setzen und, der Einfachheit halber, zuerst von der Composition aus neuem Metalle reden. Schmilzt man eine Legirung von Kupfer und Zinn bei dem Zutritte der Luft zusammen, so wird eine gewisse Menge beider Metalle theils oxydirt, theils verflüchtigt. Der Verlust, welcher daraus entsteht, der sogenannte Abbrand, muss daher nothwendig in Anschlag gebracht werden. Wenn der Abbrand sich auf beide Metalle so vertheilte, dass der Verlust an jedem Metalle in demselben Verhältnisse stünde, in welchem sie angewendet waren, so würde derselbe begreiflicher Weise von gar keiner weiteren Bedeutung sein. Diess ist aber bekanntlich nicht der Fall, sondern der Abbrand ist ein ziemlich unsicherer Verlust. Es wird auch nicht möglich sein, auf irgend eine Weise denselben festzusetzen, da zu verschiedenartige Umstände

von bedeutendem Einflusse darauf sind. Die Beschaffenheit und Reinheit des Zinns ist ohne Zweifel der erste Punct, der beachtet werden muss. Es hängt davon die Oxydationsfähigkeit, und eben so sehr die Flüchtigkeit desselben ab; bei dem Kupfer walten ähnliche Umstände ob. So ist der grössere oder geringere Luftzutritt, das häufigere oder weniger häufige Umrühren, wobei das gebildete Oxyd nun wieder theilweise reducirt wird, während dabei zugleich leicht die Luft wieder zutreten kann; eben so sehr ist die geringere oder längere Dauer der Schmelzung von grossem Gewicht. Grosse Metallmassen werden natürlich eine längere Schmelzung erfordern als geringere; eine Zeit lässt sich unmöglich dabei festsetzen, und nicht einmal eine relative, für die wechselnden Metallmassen wechselnde. Dieselbe Unsicherheit gewährt der Temperaturgrad, welcher zur Schmelzung angewendet wird, und welcher sich auf keine Weise fixiren, ja nicht einmal mit einiger Genauigkeit messen lässt. Da alle diese Einflüsse schwanken, da sich keiner derselben mit einiger Sicherheit reguliren lässt, so sind wir schon in Beziehung auf den Abbrand in einer ziemlichen Ungewissheit, und, bis auf einen gewissen Punct, immer dem Zufalle überlassen. Diess können wir auch aus einer sehr einfachen Erfahrung abnehmen, indem die Mengen, welche dem Giesser dafür vergütigt wurden, immer sehr schwankend waren. Von 10 $\frac{0}{0}$ bis zu $2\frac{1}{2}$ $\frac{0}{0}$ wechselt die Vergütigung und ist, wie gesagt, durchaus nicht festzustellen. 4 $\frac{0}{0}$, welche nach französischen sehr genauen Versuchen angenommen wurden, sind in einigen Fällen eben so falsch, wie sie in anderen vielleicht zutreffen. Wollen wir noch anführen, dass der Heerd das Metall in anderem Verhältnisse einsaugt, als es in der Mischung angewendet ist, dass dieses Einsaugen nach der Steinsorte, der Temperatur wechselt, so sieht man die Ungewissheit, welche durch den Metallverlust im Ofen selbst herbeigeführt wird, noch steigen.

Man ist also in dem Augenblicke, wo das Metall sich im Ofen im geschmolzenen Zustande befindet, nicht mehr sicher, dass es die angewandte Zusammensetzung besitzt; im Gegentheile kann man mit Recht behaupten, dass diess durchaus nicht mehr der Fall ist. Die Erfahrung hat gezeigt, dass, wenn

man 10 Theile Zinn auf 100 Th. Kupfer angewandt hat, das Geschütz doch nur noch 8,5—9,5 Th. Zinn enthält. Es würde dieser Verlust nichts zu bedeuten haben, wenn man ihn von vorn herein berechnen könnte; aber der Uebelstand liegt darin, dass diess durchaus nicht möglich ist.

Nur selten wird, wie gesagt, neues Metall verarbeitet; man begnügt sich damit, altes Geschütz umzugiessen, während man den Abbrand durch Metallzusatz zu compensiren sucht. Dass hierbei dieselben Erscheinungen sich zeigen, braucht nicht angeführt zu werden. Es tritt aber noch eine neue Schwierigkeit ein. Wendet man Kupfer und Zinn an, so kann man wenigstens bei Einbringung der Metalle in den Ofen bestimmen, in welchem Verhältnisse man dieselben anwendet. Diess ist unmöglich, wendet man altes Geschütz an. Man kennt von keinem Geschütz mit Genauigkeit die chemische Zusammensetzung, wie sogleich gezeigt werden soll, und diess würde natürlich unumgänglich nöthig sein, wollte man die nöthige Menge des hinzuzusetzenden Metalles genau beurtheilen. Die Analyse gewährt nun zwar eine annähernde Genauigkeit, aber durchaus keine so vollkommene, dass man darauf eine Vorschrift gründen könnte. Denn so einfach die Regel z. B. zu sein scheint, dass, wenn die Analyse 8 Th. Zinn auf 100 Th. Kupfer ergeben hat, 2 Th. Zinn hinzugesetzt werden sollen, um 10 Th. Zinn auf 100 Th. Kupfer zu haben, so sehr würde man einen Fehler begehen und gewiss nicht das verlangte Verhältniss erhalten.

Eben so einfach, aber auch eben so unsicher, sind sämmtliche Maassregeln, welche man ergriffen hat, um diesem Uebelstande auszuweichen und sich von der Zusammensetzung des Metalls im Ofen selbst zu überzeugen. Das erste, zu dem man seine Zuflucht nehmen könnte, wäre die Analyse einer aus der schmelzenden Masse genommenen Probe, kurz ehe der Guss ausgeführt werden soll. In Frankreich ist diese Probe wirklich angewendet worden, und man hat geglaubt, einen bedeutenden Nutzen davon ziehen zu können. Doch mit Unrecht. Die Schwierigkeiten, welche sich dieser Maassregel entgegenstellen, sind zu bedeutend, als dass sie

sich hätten überwinden lassen, und als dass man Hoffnung haben könnte, sie einst noch zu überwinden.

Der Zeitraum zwischen dem völligen Zusammenschmelzen und innigen Gemengtsein der Metallmassen bis zu dem Augenblick des Gusses ist nicht so lang, dass derselbe zu einer genauen Analyse hinreichte; dieselbe müsste nothwendig übereilt werden, falsch ausfallen und dann mehr Schaden anstiften als Nutzen. Es wird zwar unten eine Verfahrungsweise angeführt werden, welche eine sehr schnelle Ausführung erlaubt, und welche vielleicht sich in einer sehr kurzen Zeit könnte ausführen lassen, aber auch dann würde der Vortheil nicht bedeutend sein. Immer würden mindestens anderthalb bis zwei Stunden zu einer solchen Analyse erfodert werden, und diess ist schon mehr Zeit, als erfoderlich ist, um bei alter Bronze mit neuem Zusatz die innige Mengung zu bewirken. Ausserdem ist während dieser Stunde die Metallmischung wieder verändert worden. Der Abbrand hat von Neuem stattgefunden, und man ist also, trotz der Analyse, in Ungewissheit.

Andere Proben, das Giessen kleiner Barren und Untersuchen derselben mit Hammer, Feile u. s. w. ist ein völlig unsicheres Verfahren, welches nicht den geringsten Anhalt geben kann, da diese mechanischen Prüfungen durchaus nicht allein die chemische Zusammensetzung des Metalls bestimmen, sondern vielmehr seine mechanischen Eigenschaften, welche, auch bei derselben Zusammensetzung, durch schnelleres und langsames Abkühlen u. s. w. bedeutend modificirt werden.

Die kürzeste Zeit erfordert ohne Zweifel die Löthrohrprobe, welche, wenn sie mit Genauigkeit ausgeführt wird, den Anforderungen, welche unter diesen Umständen gemacht werden können, vollkommen entspricht. Herr Plattner, dem wir in diesem Felde so ausserordentlich viel verdanken, führt in seinem ausgezeichneten Werke, *„die Probirkunst"* ein Verfahren an, welches hier leicht in Anwendung kommen dürfte. Zwar ist nicht zu leugnen, dass die Ausführung des Verfahrens nicht ohne Schwierigkeiten ist, und dass es wenige Personen geben mag, welche eine so bewundernswürdige Geschicklichkeit in der Handhabung des Löthrohres besitzen, wie Herr Plattner, doch wird es bei einiger Uebung erlernt werden können.

Wenn die Analyse, oder überhaupt die Prüfung des im Ofen fliessenden Metalls von der Wichtigkeit wäre, wie es im ersten Augen-

blicke scheint, so dürfte man freilich kein Mittel, keine Mühe scheuen, um den Anforderungen derselben zu genügen; indessen überzeugt man sich leicht, dass auch hier neue Schwierigkeiten sich wieder entgegenstellen.

Erfährt man z. B., dass in dem Metalle sich nur 7 Th. Zinn auf 100 Th. Kupfer befinden, während man 8 Th. Zinn damit verbinden will, so braucht man nur 1 Th. Zinn hinzuzusetzen. Damit diess geschehen kann, muss man nothwendig das Gewicht des im Ofen befindlichen Kupfers oder der ganzen Metalmasse kennen. Das Erstere ist ganz unmöglich, wenn man nicht aus neuem Metall giesst, und das Zweite wird ebenfalls ganz unsicher, da man wohl weiss, wie viel Centner man in den Ofen gebracht hat, aber nicht die Menge des Abbrandes kennt, also nachher über die Menge des Metalls in Ungewissheit bleibt.

Wenn der daraus entspringende Fehler auch vielleicht nicht sehr bedeutend ist, so tritt eine andere Schwierigkeit von grösserem Gewichte ein. Diess ist nämlich die, eine Probe zu schöpfen, welche die Zusammensetzung der ganzen Masse hat. Das specifische Gewicht der chemischen Verbindung von Kupfer und Zinn ist grösser als das der einzelnen Metalle; und es ist sehr wahrscheinlich, dass dieser Unterschied bei dem geschmolzenen Metall noch viel bedeutender wird. Es hat daher die chemische Verbindung, welche im Kupfer aufgelöst werden soll, stets die Neigung, sich aus demselben abzuscheiden und sich, wenigstens grossen Theils, am Boden des Ofens anzusammeln. Durch starkes und anhaltendes Umrühren wird diess so viel als möglich gestört, kann aber natürlicher Weise bei einer dickflüssigen Metallmasse von 50 — 100 und mehr Centnern nur unvollständig erreicht werden.

Es leuchtet aus dem Angeführten ein, dass die Prüfungen des Metalls im Ofen kurz vor dem Gusse von wenig Bedeutung sein können, und höchstens zuweilen annähernd angeben können, dass man gerade *die gewünschte Mischung besitze*; ohne ein sicheres Mittel abzugeben, dieselbe bei unrichtigem Verhältniss zu verbessern. Der neue Zusatz wird überdiess neue Schwierigkeiten hervorrufen, indem derselbe erst wieder vollkommen geschmolzen und durch Umrühren durch die ganze

Masse vertheilt werden muss, während welcher Zeit neuer Abbrand, also auch ein neuer Wechsel des Verhältnisses entstehen muss.

Als ein hauptsächliches Hinderniss bei dem Guss aus alten Geschütz, wenn man sich bemüht, dem neuen eine bestimmte Zusammensetzung zu geben, ist angeführt worden, dass man von keinem Geschütze die richtige Zusammensetzung kennt und dass es sogar in den meisten Fällen fast unmöglich sein möchte, dieselbe zu erfahren. Es ist diess kein Vorwurf, der die analytische Chemie trifft, denn es liegt in der Sache selbst, dass wir von der Chemie hier nicht die grösste Hülfe und Aufklärung zu erwarten haben.

Was die Ausführung der Analyse selbst betrifft, so ist dieselbe zwar einem geübten Chemiker sehr leicht, wird aber, ungeachtet ihrer Einfachheit, in einer ungeübten Hand immer fehlerhafte Resultate geben. Die höchst unbedeutend scheinenden Operationen, das Filtriren, Auswaschen, Trocknen, Glühen, Wiegen gehen einer geübten Hand leicht von Statten, während sie andern Personen unmöglich fallen. Es hat ein jeder Chemiker im Beginne seiner Studien sehr häufig Gelegenheit gehabt, sich davon zu überzeugen und macht diese Erfahrung täglich von Neuem bei Anfängern in seinem Laboratorium. Um daher die Analyse ausführen zu können, auch wenn sie die einfachste ist, muss der Analytiker Uebung haben und namentlich in derselben geblieben sein.

Wir besitzen drei Methoden, welche namentlich in Betracht kommen können und unter welchen man den Umständen nach zu wählen hat. Die erste, am allgemeinsten befolgte Methode ist die, das Metall in heisser Salpetersäure mit der gehörigen Vorsicht aufzulösen; dabei bildet sich Zinnoxyd, welches als unlösliches weisses Pulver zurückbleibt und aus dem die Menge des in der Legirung befindlichen Zinns leicht bestimmt werden kann. Es kommt dabei darauf an, wie stark die Salpetersäure sei, welche zu der Analyse angewendet wird. Ist das spec. Gew. desselben geringer als 1,114, so erhält man jedesmal ein Doppelsalz von salpetersaurem Ammoniak, welches leicht ein unrichtiges Resultat herbeiführen kann. Ferner ist das Zinnoxyd selbst keineswegs in der concentrirten Salpetersäure vollkom-

men unauflöslich, weshalb man diese Flüssigkeit durch Verdampfen vollkommen entfernen muss, ohne jedoch durch die dazu gehörige Wärme etwas von dem salpetersauren Kupferoxyd zu zersetzen.

Man will, namentlich durch diesen letztern Umstand, oft einen nicht unbedeutenden Fehler im Zinngehalt bekommen haben, so dass man daraus Veranlassung nahm, diese Methode mit einer andern zu vertauschen.

Der sardinische General-Major von Sobrero gab ein Verfahren an, welches er ausführlich in den *Mémoires de l' Académie royale de Turin T. XXXVIII.* beschrieb. Da dasselbe sehr genaue Resultate giebt, wenig Schwierigkeiten in der Ausführung darbietet und nur wenig bekannt geworden ist, so soll das Wesentlichste daraus mit einigen von mir angewendeten Veränderungen mitgetheilt werden.

Das Kanonenmetall wird in feine Raspelspäne verwandelt, von denen man ein bestimmtes Gewicht (2 — 3 Grammen) in eine zu einer Kugel ausgeblasene Glasröhre bringt, deren eines Ende man mit einer Chlorcalciumröhre verbindet, an die man einen Chlorentwickelungsapparat anbringt. Das andere Ende der ersten Glasröhre, welche ziemlich lang sein muss, wird rechtwinklig gebogen und in ein Gefäss mit destillirtem Wasser geleitet.

Ist der Apparat vollständig zusammengestellt, so entwickelt man *langsam* Chlor, welches, sobald es mit der Legirung zusammenkommt, beide Metalle in Chloride verwandelt.

Man muss anfangs eine jede Erhitzung vermeiden, daher die Kugel, in der sich das Metall befindet, mit feuchtem Fliesspapier benetzen und dadurch kalt erhalten. Würde man diese Vorsicht versäumen, so würde unfehlbar ein Aufkochen der Chlormetalle eintreten, und das Chlorkupfer würde mechanisch mit fortgerissen werden. Gegen Ende der Operation muss man die Reaction durch gelindes Erwärmen unterstützen; dabei destillirt das Chlorzinn über und kann leicht in das Wasser getrieben werden, in dem es sich auflöst. Zu diesem setzt man Ammoniak und fügt dann bernsteinsaures Ammoniak hinzu. Der gebildete Niederschlag wird filtrirt, kalt ausgewaschen und beim Zutritt der Luft geglüht, wodurch er in Zinnoxyd verwandelt wird.

Man kann auf diesem Wege fast ganz genau die Menge

des in der Legirung enthaltenen Zinns erfahren und durch den Verlust die Menge des Kupfers bestimmen; vorausgesetzt, dass man nur mit diesen beiden Metallen zu thun hat. Finden sich noch andere Metalle, Antimon, Blei, Zink u. s. w. darin, so wird das Verfahren ein wenig complicirter.

Meist bleibt indessen etwas Chlorzinn bei dem Chlorkupfer zurück, und man ist, um eine vollständige Genauigkeit zu erlangen, genöthigt, den Rückstand an Chlorkupfer und dem wenigen Chlorzinn in verdünnter Salpetersäure zu lösen, zur Trockne zu verdampfen und diese Operation so oft zu wiederholen, bis alle Chlorwasserstoffsäure ausgetrieben ist.

Das salpetersaure Kupferoxyd wird abfiltrirt von dem wenigen Zinnoxyd und durch *kohlensaures* Kali oder Natron gefällt, indem man die Auflösung derselben tropfenweise zusetzt, um keinen Ueberschuss davon zu erhalten. Das kohlensaure Kupferoxyd ist sehr leicht auszuwaschen und leicht in Kupferoxyd zu verwandeln.

Das Verfahren ist ziemlich einfach, leicht auszuführen und erfordert, da man weniger Zeit auf das Auswaschen zu verwenden hat, keine so lange Dauer wie das andere.

Das dritte Verfahren, welches die *quantitative* Löthrohrprobe ist, die Plattner anwendet, besteht namentlich in Folgendem: Man bereitet sich ein Glas aus 100 Th. Soda, 50 Th. Boraxglas und 30 Th. Kieselerde; schmilzt von diesem 60 Milligrammen auf einer Kohle zu einer Kugel, legt neben diese eine abgewogene Menge der Legirung (40 — 50 Milligr.) und bringt hierauf beide durch die Reductionsflamme zum Schmelzen, so dass das Metall in eine rotirende Bewegung geräth. Man leitet sodann die Flamme, welche man in eine mehr oxydirende umwandelt, nun auf das Glas, jedoch so, dass es vor dem Zutritt der Luft geschützt wird. Das Metall oxydirt sich, und das dabei gebildete Zinnoxyd löst sich im Glase auf. Ist dieses Glas gesättigt, bilden sich in dem emailähnlichen Glase Blasen, so hebt man mit einer Pincette das Metall aus dem noch fliessenden Glase heraus und verfährt von Neuem auf die angegebene Weise. Nimmt das Korn die Farbe des schmelzenden Kupfers an, so behandelt man es mit mässig starker Reductionsflamme. Sodann untersucht man das erstarrte Metall hinsichtlich der Farbe und der Dehnbarkeit. Bekommt es durch

des Hammer bei 3 — 4maliger Vergrösserung seines Durchmessers durch Ausglätten keine Risse, so kann man es als reines Kupfer betrachten und wiegen. Erhält es hingegen Risse, so wird die Operation noch einmal mit 20 — 30 Milligrammen des Glases wiederholt.

Hat man nicht mit der gehörigen Vorsicht gearbeitet, so kann sich leicht etwas Kupfer mit oxydirt haben; diess bemerkt man an der braunen Farbe des Glases. Durch die Anwendung der Reductionsflamme kann man das Kupfer metallisch wieder ausscheiden. Das Genauere hierüber siehe in *Plattner's Probirkunst p. 223.*

Durch eine dieser drei Methoden, namentlich die erste, kann man sehr leicht mit der *höchsten Genauigkeit* die Zusammensetzung einer *Probe* eines Geschützes ermitteln. Ist diess aber die Zusammensetzung des ganzen Geschützes? Hätten wir gar keine Erfahrungen durch die Analyse selbst darüber gesammelt, so würden wir schon von vorn herein diese Frage verneinend beantworten können. Wir können diess um so mehr, da unzählige Versuche es erwiesen haben, wie die Zusammensetzung eines Geschützrohrs in den verschiedenen Theilen desselben verschieden ist.

Es ist ganz allgemein bekannt, dass das Bodenstück eines Geschützes zinnreicher ist als der Kopf, und zwar um sehr beträchtliche Differenzen. Ebenso schwankt der Zinngehalt zwischen der äussern und der innern Schicht; so dass in der Mitte der noch unausgebohrten Seele eines aus dem Vollen gegossenen Geschützes sich ein ganz anderer Zinngehalt findet als auf der Oberfläche des abgedrehten Rohrs, während der Zinngehalt in der abgedrehten Fläche minder steigt. Daraus ergiebt sich nun die praktische Schwierigkeit über die Wahl des Orts, von dem man die zu analysirende Probe zu entnehmen habe.

Wenn man annehmen dürfte, der Zinngehalt des Rohrs steige von oben nach unten, von aussen nach innen, abgesehen von der äussern Schicht, welche unmittelbar die Form berührte, in einer mathematischen Progression, so könnte man aus 3 — 4 Analysen einen Schluss auf die Zusammensetzung des Ganzen machen. Es ist durch die bisherigen Analysen noch nicht erwiesen, dass dem so sei, und es ist nicht zu leugnen, dass ein solches Verhalten auch wenig Wahrscheinlichkeit habe.

Die schnellere oder langsamere Abkühlung, die Art der Form, der Temperaturgrad, welchen das Metall im Augenblicke des Gusses besitzt, endlich die Zusammensetzung des Metalles selbst muss von dem grössten Einflusse sein. A priori lässt sich äusserst wenig darüber sagen; die Erfahrung, welche allein entscheiden kann, ist noch so mangelhaft, dass ein anhaltendes Studium erfordert wird, um nur einigermaassen über diesen höchst wichtigen Punct in's Klare zu kommen. Bei dem ersten Anblicke kommen wir auf scheinbare Widersprüche, auf welche gewiss Niemand verfallen sein würde, ohne eine praktische Erfahrung in diesem Puncte zu besitzen.

Wir sehen den Zinngehalt zugleich an den Orten steigen, welche am schnellsten und langsamsten abgekühlt werden.

Wir wollen annehmen, die Legirung enthielte 10% Zinn, so wird sie, wenn sie gut gemischt aus dem Ofen ausfliesst, in dem Augenblicke, wo sie die Form ausfüllt, noch das Zinn gleichmässig vertheilt enthalten. An den Wänden der Form erkaltet natürlicher Weise die Legirung zuerst, daher denn die äussere Schicht durchgängig eine ziemlich constante Zusammensetzung zeigt, gleichgültig, ob man die Probe von oben, ob von unten entnimmt; und diese Zusammensetzung wird zugleich ziemlich constant 10% Zinn zeigen.

Während nun an der Oberfläche sich diese Schicht absetzt, so ist die innere Masse noch flüssig und während ihrer Erstarrung sehr verschiedenen physikalischen Einflüssen ausgesetzt, unter denen die Schwere und das Krystallisationsbestreben am mächtigsten hervortreten. Die zinnreiche Legirung ist schwerer als das Medium, in dem sie sich aufgelöst findet, daher sie das Bestreben hat, sich in demselben zu Boden zu senken. Die unmittelbare Folge davon ist, dass man im *langen Felde* weniger Zinn findet als im *Zapfenstück*, in diesem weniger als in dem *Bodenstück*. (In einer spätern Abhandlung werde ich auf den Grund dieser Erscheinung weitläufiger zurückkommen.)

Die Zähigkeit der Flüssigkeit gestattet nur eine langsame Aussonderung. Während nun die schwere Legirung sehr allmählig herabsinkt, erstarrt sie auch allmählig von aussen her. Je mehr nun nach aussen hin die Legirung erstarrt, ein desto grösseres Hinderniss

wird der schweren Mischung beim Herabsinken entgegengesetzt, und sie wird in die Mitte des Rohrs hineingedrängt. Dieses Nachinnendringen der zinnreichen Legirung kann aber noch nicht eine so bedeutende Differenz erklären, wie man sie in der That findet, sondern es muss nothwendiger Weise noch ein anderer Umstand darauf Einfluss haben, und dieser ist, dass das Kupfer, wie die meisten Auflösungsmittel, in der Wärme mehr von der Legirung aufzulösen vermag als in der Kälte. Da nun die Abkühlung von aussen nach innen geht, so erstarrt dieses zinnärmere Kupfer, während die Legirung nach innen zurücktritt, und diess um so leichter, da dieselbe leichter flüssig ist als das Kupfer, also noch flüssig bleibt und sich ausscheiden kann, während dieses erstarrt. Wenn man daher von der obersten Fläche des *verlorenen Kopfs* einen Durchschnitt untersuchte, so würde man dort eine ziemlich gleichförmige Zusammensetzung finden. Würde man mit diesem Durchschnitte fortfahren, so fände man, abgesehen von der äussersten Schale, erstens die Durchschnitte im ganzen zinnreicher werdend, und namentlich wieder in jeder einzelnen Scheibe, die Mitte immer zinnhaltiger. Diese beiden Progressionen nehmen immer mehr und mehr zu, so dass man in der Mittellinie der nicht ausgebohrten Seele, ziemlich am Boden des Geschützes, die zinnreichste Stelle finden wird. Wäre, wie gesagt, diese Progression eine mathematische, fänden keine anderen störenden Einflüsse statt, so würden 3 — 4 Analysen hinreichen, die Zusammensetzung des ganzen Rohrs bestimmen zu können. Diess ist aber durchaus nicht der Fall.

Um nur ein Moment anzuführen, brauchen wir nur den Flüssigkeitsgrad des Metalls zu erwähnen. Je flüssiger und je heisser dasselbe ist, desto mehr hat das Metall Zeit, sich auf die angegebene Weise auszuscheiden. Es wird also bei einem sehr heiss gegossenen Rohr ein ganz anderes Verhältniss eintreten als bei einem kälter gegossenen Rohre. Wenn man daraus schliessen zu müssen glaubte, es wäre vortheilhaft, so kalt als möglich zu giessen, da man natürlich wünschen muss, eine so gleichmässige Legirung wie möglich zu erhalten, so würde man sich von einem sehr einseitigen Gesichtspuncte leiten lassen und durch diese Maassregel ohne Zweifel den ent-

gegengesetzten Zweck erreichen als den gewünschten. Aus dem Gesagten geht hervor, dass eine Untersuchung der einzelnen Theile des Rohrs nur sehr bedingte Schlüsse auf die Zusammensetzung des ganzen Geschützes gestattet, um so mehr, wenn die Untersuchung bei einem schon *fertigen* Kanon angestellt werden soll. Die Stücke, welche man zur Untersuchung verwenden kann, rühren natürlicher Weise nur von der Aussenseite her, von dem Kopfe, dem Zapfen und Delphinen, der Traube u. s. w. Aus der Seele kann man begreiflicher Weise nichts entnehmen. Dazu kommt, dass Zapfen und Delphine gerade gewöhnlich eine ganz besondere Zusammensetzung zeigen, daher aus einer solchen Untersuchung nur ein sehr bedingter Schluss gezogen werden kann.

Wir haben im Vorstehenden immer angenommen, dass die Zusammensetzung des Rohrs wenigstens an einer und derselben Stelle auch völlig gleich sei; dass diess aber keineswegs der Fall ist, weiss eine jede Person, die mit einiger Aufmerksamkeit ein bronzenes Geschütz betrachtet hat. Es zeigen sich in der gelblich-rothen Metallmasse unzählige kleine weisse Flecken, welche von der weissen Farbe der eigentlichen Legirung, der chemischen Verbindung zwischen Kupfer und Zinn, herrühren. Auf der Oberfläche sind dieselben meist nicht sehr bedeutend, da dort, wie oben gezeigt ist, nur weniger von der Legirung erstarrt. Je mehr man sich der Seele und dem Mittelpuncte derselben nähert, desto mehr nehmen diese Flecken, *Zinnflecke*, zu. Bei gut gegossenen Geschützen sind sie klein und oft mit unbewaffneten Augen schwer zu entdecken. Eine gute Loupe zeigt sie leicht überall. Schlecht gegossene Geschütze zeigen sie in hohem Grade und oft zu vollkommenen Nestern ausgebildet.

Bei der Untersuchung eines solchen mit vielen grossen Zinnflecken behaftenen Geschützrohrs ist man in der grössten Verlegenheit, welche Stelle man auswählen soll, um ein nur einigermaassen annäherndes Resultat zu erhalten. Die Menge der Substanz, welche man einer Analyse unterwerfen will, lässt man, namentlich bei Kupferverbindungen, nur ungern 2 — 3 Grammen übersteigen, da Einem schon hierbei wegen der grossen Menge Kupferoxyds die Ausführung der Analyse beschwerlich wird. Man kann nun aus einer zinnfleckenreichen Probe sehr

nicht Stellen entnehmen, welche 4% Zinn, und solche, welche mehr als 20 — 24% enthalten. Wenn man nun auch suchen wollte, eine Stelle auszufinden, welche *dem äussern Ansehen nach* eine mittlere Zusammensetzung hat, so sieht man leicht, dass diess ein sehr unvollkommenes Verfahren sein würde. So könnte es denn leicht kommen, dass, während das Rohr im Durchschnitt oben 7% Zinn enthielt, unten aber 9 oder 10, man oben vielleicht durch eine einzelne Analyse 10 — 12%, unten nur 5 — 6% Zinn fände.

Bei der Frage, wie ein möglichst genaues Resultat zu erhalten sei, welches in der That die Zusammensetzung des ganzen Rohrs angäbe, haben wir namentlich drei Fälle zu unterscheiden: 1. Untersuchung eines guten, fertigen Rohrs, welches nicht wesentlich verletzt werden darf, 2. eines schlechten (oder guten) Rohrs, welches zerstört werden darf oder schon gesprungen ist, 3. eines eben gegossenen und noch nicht fertigen Rohrs.

Diese drei Fälle bieten in der Ausführung der Untersuchung selbst natürlich keine Verschiedenheiten dar, wohl aber in der Wahl der Proben.

### I. *Untersuchung eines guten, fertigen Rohrs.*

Die Metalltheile, welche man von demselben abnehmen kann, können natürlich nur an der Oberfläche des Rohrs sich befinden, und es werden namentlich Hervorragungen sein; also die Ringe am Kopf, dem Zapfen- und Bodenstücke, von denen man ein Wenig abdrehen kann; ferner die Zapfen, die Delphine und die Traube. Diese Untersuchung würde nun in der That nur eine sehr oberflächliche sein, und wir würden gewiss nicht das *richtige Verhältniss* der Bestandtheile des ganzen Rohrs dadurch auffinden, während die qualitative Analyse hier ihre Dienste ganz vollkommen leisten würde.

Um sich einigermaassen der Wahrheit zu nähern, müsste man sich von der Endfläche des Kopfes einen dünnen Abschnitt verschaffen, oder wenigstens einen kleinen Ausschnitt der Seele, rings um die Mündung, und endlich, wenn es irgend möglich ist, die Oeffnung, welche durch den Zündlochstollen ausgefüllt wird, erweitern lassen, dass man dort gleichsam einen Durchschnitt durch das ganze Rohr erhält. Diess würden die einzigen Puncte sein, welche, ohne das Rohr zu verletzen, Material

zu einer Untersuchung hergeben könnten. Hat man nun ge
Material erhalten, so theilt man dasselbe in verschiedene P
tien. Von jeder Stelle wird eine besondere Analyse gem
und das Mittel aus denselben giebt so annähernd, als es m
lich ist, das allgemeine Resultat. Als Controle werden von
len Stellen möglichst gleiche Quantitäten abgewogen und d
in einem *sehr gut verschlossenen* Tiegel bei nicht zu sta
Hitze zusammengeschmolzen. Von diesem Stücke wird
Probe, 2 — 3 Grammen, entnommen und damit die Ana
wiederholt. Hat man namentlich bei dem Zusammenschme
die gehörige Vorsicht angewendet, so ist das letztere Res
immer als das richtigere zu betrachten.

Bei guten Geschützen wird man selten so bedeut
Zinnflecke finden, dass man dadurch ein fehlerhaftes Res
erhalten könnte. Sollte diess indessen doch der Fall sein, so dar
letztere Untersuchung nur allein angestellt werden, und die
stere ist dann ganz werthlos.

II. *Untersuchung eines Geschützes, das zerstört werden d*

Wegen der Wahl der Proben können hier keine Sch
rigkeiten wie in dem oben erwähnten Falle erhoben wer
Es kommt nur darauf an, die Stellen gehörig auszuwäl
von denen man die Metallstücke entnimmt. Diese werden
selben wie die oben angegebenen von der äussern Fläch
s. w. sein, und ausserdem an den entsprechenden Stellen
der Seele, aus den Stücken zwischen der äussern und in
Seite und endlich noch wo möglich ein Stück aus dem B
selbst.

Wollte man eine jede einzelne dieser Proben für sich
Untersuchung unterwerfen, so würde man erstens sehr viele An
sen anstellen müssen, und zweitens dennoch ein ganz unbrauchb
Resultat erhalten. Man theile daher die Probe von einem j
Orte in drei Theile, schmelze nun diese Drittel vorsichtig
sammen, so dass man drei Metallstücke hat, welche die Zus
mensetzung des Rohrs ziemlich genau repräsentiren wer
Von diesen unterwerfe man eine angemessene Quantität
Analyse, so dass man drei Analysen von einem sol
Rohr besitzt, aus denen man am besten das Mittel zieht.

### III. *Untersuchung eines eben gegossenen und noch nicht fertigen Rohrs.*

Wenn uns auch die Umstände bei einem Rohr, welches eben gegossen ist, oder noch besser, eben gegossen wird, nicht so zu begünstigen scheinen, wie in dem eben angeführten Falle, so stellen sich die Bedingungen gewissermaassen doch noch vortheilhafter. Man kann nämlich während des Giessens selbst kleine Probebarren entnehmen lassen, und zwar am besten drei zu Anfang, in der Mitte und am Ende des Gusses eines jeden Geschützes. Bekanntlich soll das Metall zu Ende des Gusses, und namentlich wenn viele Geschütze hintereinander gegossen werden, zinnreicher werden, was von Andern bestritten wird. Es kommt hierbei ohne Zweifel auf die Construction des Ofens an. Diese Barren kann man zu gleicher Zeit benutzen, um die Metalle mechanisch zu untersuchen, obwohl, wie erwähnt, die Art und Weise der Abkühlung, welche hier natürlich anders sein muss als im Geschütze selbst, sehr bedeutenden Einfluss auf das mechanische Verhalten haben.

Ausserdem kann man nun Metallproben vom verlorenen Kopfe, von der äussersten Rinde, der tiefer liegenden, der Mittellinie der Seele, der Grenze der Seele alle in der ganzen Länge des Rohrs entnehmen; dann aus der Ausbohrung des Zündloches, von der Traube, den Zapfen und den Handhaben. Will man die Untersuchung mit der höchsten Genauigkeit machen, so analysirt man jede einzelne Probe und schmilzt sie dann in angegebener Weise zusammen. Sind Zinnflecke von Bedeutung vorhanden, so nimmt man von jedem einzelnen Ort eine möglichst grosse Probe und schmilzt jede einzeln für sich um.

Auf diese Weise würde man erstens fast mit absoluter Gewissheit die Zusammensetzung des Metalles während des Gusses, zweitens die des Rohres selbst und drittens endlich einer jeden Stelle des Geschützes erfahren. Welche Wichtigkeit diess für die wissenschaftliche Behandlung dieses Stoffs haben muss, leuchtet von selbst ein.

Zu gleicher Zeit könnte man hieraus, namentlich aus der Untersuchung der Probebarren, genauere Kenntniss von der Veränderung des quantitativen Verhältnisses der Metalle während

des Schmelzens erfahren. Man müsste natürlich die Menge des angewandten Kupfers und Zinns ganz genau kennen. Diess würde man nur, wenn aus neuem Metall gegossen wird; oder wenn diess nicht geschieht und alte Geschütze angewandt werden, wenn diese auf die eben angegebene Art sorgfältig untersucht werden und genau die Menge des neu hinzugesetzten Metalls bemerkt wird. Man darf indessen nicht glauben, die Untersuchung der Probebarren genüge für den Zweck allein und aus ihr lerne man die Composition des Rohrs kennen; im Gegentheil ist die Analyse derselben durchaus nicht der Ausdruck der Zusammensetzung des Rohrs wenn es gebohrt ist, da man bei dem Ausbohren der Seele eine sehr zinnreiche Masse entfernt, während weniger zinnreiches Metall in der Umgebung der Seele zurückbleibt. Indessen lernt man immer die Zusammensetzung der Metallmasse kennen, aus dem sich nachher das eigentliche Rohr so zu sagen abscheidet. Hätten wir es nun in unserer Gewalt, diese Abscheidung nach unserer Willkühr geschehen zu lassen, so wäre damit ein grosser Schritt zur Vervollkommnung des Gusses geschehen; die Untersuchung wird indessen ergeben, dass bei völlig gleich zusammengesetzten Probebarren die Composition des Rohrs dennoch, namentlich nach den verschiedenen Gegenden desselben, wechselt.

Da der Giesser selbst nicht immer die Zeit oder auch die Kenntnisse besitzen wird, diese Analysen mit der gehörigen Sorgfalt auszuführen, so wäre es besser, dieselben einem Chemiker von Profession zu übergeben.

Aus dem bisher Angeführten ergiebt sich, unter welchen Bedingungen es möglich ist, durch die chemische Analyse ganz genau die Zusammensetzung eines Rohrs zu erfahren; wir kommen nun zu der anderen Frage, ob es nothwendig sei, dass das Kanonengut eine bestimmte Zusammensetzung habe? Wenn wir die Erfahrungen zu Rathe ziehen wollen, die bisher darüber gemacht worden sind und welche allein entscheiden können, so finden wir, wie oben schon angedeutet wurde, dass man sich durchaus nicht für ein constantes Verhältniss zwischen Kupfer und Zinn entschieden habe. Wenn man auch allgemein ungefähr 9 — 10 Theile Zinn auf 100 Theile Kupfer als eine sehr gute Mischung angiebt, so haben wir doch unend-

lich viele Geschütze als gut kennen gelernt, welche sowohl mehr als weniger Zinn enthielten.

Wir haben schon erwähnt, wie weit diese Abweichungen nach beiden Seiten hin, bis zu dem äussersten Extreme ausgedehnt wurden, wie die sächsische Artillerie einmal 5%, die Turiner 20% Zinn angewendet habe.

Dergleichen Verhältnisse sind in jedem Falle übertrieben, und wir müssen aus Allem, was bekannt geworden, schliessen, dass, wenn auch 11 — 12% nicht die nothwendige Menge des Zinns sei, doch diese sich nicht weit davon entferne, namentlich nicht viel höher steigen dürfe. Wir finden in den Poitevin-Berenger'schen Versuchen Geschütze, welche 8 Th., 8,3 Th., 9,3 Th., 11 Th. Zinn auf 100 Th. Kupfer haben und 3000 Schüsse und mehr aushielten; andere Geschütze mit 7 Th. und 12 — 15 Th. Zinn haben gleichfalls lange gehalten und viele Schüsse ertragen. Wir würden auf diesen Punct noch weiter eingehen zu müssen glauben, wenn wir nicht die Ueberzeugung gewonnen hätten, dass man in den wenigsten Fällen die Zusammensetzung des Geschützes wirklich richtig gekannt hat, also die ganze Grundlage zu den Schlüssen, welche man daraus ziehen könnte, schwankend, ja fehlerhaft ist.

Wie schwierig es ist, die Zusammensetzung richtig kennen zu lernen, ist bei der Darstellung der Ausführung der chemischen Analyse gezeigt worden, und dieselbe ist gewiss selten auf diese Weise, der wir allein Zutrauen schenken dürfen, ausgeführt worden. Nur wenn aus neuem Metall gegossen ist, kann man die Zusammensetzung annähernd gekannt haben, nicht wenn aus altem, da dazu schon eine so sorgfältige Untersuchung des alten Rohrs erfordert werden würde. Die Ungewissheit über den Abbrand findet in beiden Fällen in gleichem Maasse statt und setzt uns neue Hindernisse entgegen.

Daraus dürfen wir denn aber auch mit ziemlicher Gewissheit schliessen, dass die Zusammensetzung des Rohrs, sobald sie nur innerhalb gewisser Grenzen bleibt, von durchaus keiner grossen Wichtigkeit ist, um so mehr, wenn wir das Verfahren vieler Giesser betrachten.

Ein sehr berühmter, vor kurzem verstorbener Giesser, aus dessen Werkstätte eine sehr grosse Anzahl äusserst vorzüglicher Rohre, und nur sehr wenige schlechte hervorgegangen

sind, hat niemals das Metall, welches er umgeschmolzen hat, analysirt und niemals die Menge des hinzuzusetzenden Zinns abgewogen. Dem äussern Anblicke des Metalles folgend, sowohl des zerbrochenen alten Rohrs als des im Ofen fliessenden, richtete er sein Gussverfahren ein, und, wie gesagt, meist zur allgemeinen Zufriedenheit. Wenn es darauf ankäme, ob im Metall 9 oder 10$\frac{0}{0}$ Zinn enthalten sein müssten, so würde doch ein solcher Giesser gewiss meist schlechte Rohre liefern. Die Erfahrung spricht dagegen. Wenn Einige *daraus* schliessen wollen, man könne der Legirung schon mit Sicherheit den Zinngehalt ansehen, so sind sie in der grössten Täuschung begriffen. Bei der Bronze sind die Farbeverschiedenheiten, welche veränderte Zinngehalte darin hervorbringen, noch nicht so genau studirt. Durch Karsten kennen wir sie bei dem Messing sehr vollkommen. Eine kupferreiche Legirung hat wider alles Erwarten ein viel weisseres Ansehen als eine zinkreichere, und ähnliche Erscheinungen finden sicher auch bei der Bronze statt. *Wir* können daraus, dass der äussere Anklick zur Beurtheilung des Zinngehalts hinreicht, nur schliessen, dass es auf die genaue Bestimmung desselben gar nicht ankommt, sondern es vielmehr genügt, denselben gewisse Grenzen nicht überschreiten zu lassen, woraus denn ganz nothwendig folgt, dass eine *ganz bestimmte* chemische Zusammensetzung durchaus nicht erforderlich ist.

Von viel grösserer Wichtigkeit als die chemische Zusammensetzung des Metalles ist daher ohne Zweifel das Verfahren bei dem Gusse selbst; ein Punct, auf den ich in der nächsten Abhandlung über diesen Gegenstand zurückkommen werde.

Dennoch ist indessen die Bestimmung und Untersuchung der Zusammensetzung des Kanonenmetalls nicht zu vernachlässigen. Es ist gezeigt worden, wie wichtig die *qualitative* Untersuchung eines jeden Materials ist, ferner auf welche Weise die *quantitative* Untersuchung am leichtesten und vortheilhaftesten ausgeführt werden kann und welchen Werth wir ihr unseren bisherigen Erfahrungen zufolge zuschreiben dürfen. Um dieselben zu vermehren, würde es nöthig sein:

1) Beim Gusse neuer Geschütze aus alten diese genau zu prüfen und die Menge des neu hinzugesetzten Metalls ge-

ren zu bestimmen, woraus man die Zusammensetzung und die Menge des Metalles im Ofen kennen lernen würde;

2) die Probebarren während der verschiedenen Stadien des Gusses zu giessen, genau zu analysiren und ihre Zusammensetzung mit der des im Ofen befindlichen Metalles zu vergleichen, woraus sich dann das proportionale Verhältniss des Abbrands ergeben würde, dessen absolute Menge man zu gleicher Zeit kennen lernen kann;

3) das neugegossene Geschütz in angegebener Art zu untersuchen, um den Wechsel des Zinngehaltes den verschiedenen Gegenden nach u. s. w. mit Sicherheit kennen zu lernen;

4) sowohl gute als schlechte, unbrauchbar gewordene Geschütze so sorgfältig als möglich zu analysiren;

5) namentlich dort, wo die Analyse nicht sogleich ausgeführt werden kann, Probesammlungen der Materialien in dem ausgedehntesten Maassstabe anzulegen; also Stücken von dem neu hinzugesetzten Metalle aufzubewahren, ferner von den oben angegebenen Orten der alten umgeschmolzenen, drittens Probebarren und endlich Späne von den neuen gegossenen Geschützen, wie es erwähnt ist, zu sammeln;

6) endlich ein genaues Protocoll über den Gang des Ofens zu führen und mit allen diesen Erfahrungen die Haltbarkeit der aus dem Ofen hervorgegangenen Geschütze zu prüfen.

---

## II.

## *Wirkung des Chlors auf mehrere Aetherarten und auf das Methylal.*

Von

F. MALAGUTI.

(*Anales de Chim. et de Phys. Avril 1839 S. 387.*)

Die ungewöhnliche Wirkung des Chlors auf den Brenzschleimäther hat mich bestimmt, den Einfluss dieses Körpers auf andre zusammengesetzte Aetherarten zu untersuchen, um zu sehen, ob sie sich auf eine analoge Art verhalten.

Der Brenzschleimäther zeigt allein diese Erscheinungen, und ich fand bei den demselben Einflusse unterworfenen Aetherarten nichts, was mit ihnen verglichen werden könnte.

sind, hat niemals das Metall, welches er umgeso
analysirt und niemals die Menge des hinzuzusetzen
gewogen. Dem äussern Anblicke des Metalles
des zerbrochenen alten Rohrs als des im Of
tete er sein Gussverfahren ein, und, wie
gemeinen Zufriedenheit. Wenn es der
tall 9 oder 10 $\frac{11}{0}$ Zinn enthalten sein
ein solcher Giesser gewiss meist
Erfahrung spricht dagegen.
wollen, man könne der Be
Zinngehalt ansehen, so
griffen. Bei der Bronze
veränderte Zinngehalt
nau studirt. Durch
sehr vollkommen
les Erwarten
und ähnlich
statt. W
urtheile
die
es

[illegible] ich die Hoffnung, [illegible] Thatsachen, [illegible] Versuchen etwa entde[illegible] de, welche [illegible] sie auch übrigens haben möchten, [illegible] it ganz ohne [illegible] der Untersuchung über die Aetherarten sein wür[illegible] welche die Aufmerksamkeit der Chemiker in der letzten [illegible] sehr auf sich gezogen haben.

---

Obgleich ich meine Untersuchungen mit den zusammengesetzten Aetherarten anfing, und der Schwefeläther nur untersucht wurde, um die Schlüsse zu bestätigen, so will ich doch zuerst, der grössern Klarheit wegen, die genauesten Details über die Art geben, wie sich diese Substanz verhält, wenn sie der Wirkung des Chlors unterworfen wird. Sobald diese Wirkung gehörig bekannt ist, lässt sich die desselben Körpers auf die zusammengesetzten Aetherarten mit einer organischen Sauerstoffsäure leichter begreifen; denn es wird dann leicht sein, darin die grösste Analogie zu erkennen.

Die Wirkung einiger Haloïde auf den Schwefeläther hat schon die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich gezogen. Liebig zeigte schon vor 6 Jahren, dass man bei Behandlung

des Schwefeläthers mit Chlor, so lange als sich Chlorwasserstoffgas entwickelte, ein öliges Product erhält, dessen Dichtigkeit 1,611 ist und dessen Siedepunct bei + 139° C. liegt. Dieses Oel gab bei seiner Behandlung mit einer weingeistigen Kalilauflösung Chlorkalium und beim Zusetzen einer grossen Menge Wasser einen Körper von öligem Aussehen. Später fand Löwig, dass der Schwefeläther bei seiner Behandlung mit Brom Ameisensäure (?), Bromwasserstoffsäure, schweren Bromäther und Bromal gab. Der Aether, dessen ich mich bei allen meinen Versuchen bediente, war ausserordentlich rein, und ich überzeugte mich davon durch alle nur möglichen Mittel. Ich arbeitete immer mit ungefähr 100 Gr. auf einmal, und ich erkannte, wie Liebig, die Nothwendigkeit einer niedrigen Temperatur, vornehmlich im Anfange des Versuches. Das in den Aether geleitete Chlor wurde zuvor gewaschen, nachher mit Chlorcalcium getrocknet.

Mehrere Stunden lang wird das Chlor völlig absorbirt; die Masse der Flüssigkeit wird gelb und nimmt an Volumen zu. Sobald das Chlor nicht mehr gänzlich absorbirt wird, beginnt die Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure, und sie steigert sich bis zu dem Grade, dass man sagen kann, sie erfolge stromweise.

In diesem Augenblicke ist eine Temperatur von einigen Graden unter dem Nullpuncte unerlässlich; denn ohne diese Vorsichtsmaassregel würde die Reaction mit solchem Ungestüm erfolgen, dass ein grosser Theil der Flüssigkeit aus dem Gefässe herausgeschleudert werden würde.

Während der ersten Entwickelung des Chlorwasserstoffgases ist es leicht, die Bildung von Chlorwasserstoffäther zu erkennen. Leitet man die sich entwickelnden elastischen Flüssigkeiten in Wasser von + 20° oder + 25° C., und steht der das Wasser enthaltende Recipient mit einer in ein Frostgemisch eingetauchten Eprouvette in Verbindung, so wird man in letzterer eine Flüssigkeit von süssem Geschmacke, die mit grüner Flamme verbrennt u. s. w., kurz Chlorwasserstoffäther erhalten. Je nachdem der Versuch vorschreitet und die Entwickelung von Chlorwasserstoffgas nachlässt, nimmt die Bildung von Chlorwasserstoffäther ab; denn je nachdem die Masse der Flüssigkeit mit Producten der Wirkung des Chlors beladen ist, nimmt

die relative Menge des Schwefeläthers ab und verschwindet wahrscheinlich endlich ganz. Hieraus ergiebt sich die Unmöglichkeit der fortgesetzten Bildung von Chlorwasserstoffäther. Bald kommt der Zeitpunct, wo man genöthigt ist, obwohl sich noch Chlorwasserstoffgas entwickelt, die Wirkung des Chlors durch Steigerung der Temperatur zu unterstützen. Ich trieb sie gewöhnlich bis + 90° und leitete immerfort Chlor in die Flüssigkeit, bis sein Siedepunct + 100° überstiegen hatte.

Zu 100 Gr. Aether war ungefähr eine vierzigstündige Wirkung nöthig.

Die rohe Flüssigkeit ist gelb, sauer, rauchend, schwerer als Wasser. Sie wird der Temperatur des siedenden Wassers ausgesetzt, um sie zu concentriren, und wenn bei dieser Temperatur nichts übergeht, so wird die Wärme behutsam gesteigert, so dass das Feuer sogleich entfernt werden kann, sobald sich das erste Anzeichen von Färbung der Masse zu erkennen giebt. Vergebens suchte ich bei dieser Flüssigkeit einen festen Siedepunct aufzufinden. Er steigt, je nachdem die Flüssigkeit sich concentrirt. Endlich tritt die Färbung unter Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure ein, was beweist, dass Zersetzung stattfindet. Das erste Anzeichen von Färbung der Massen zeigte sich im Allgemeinen zwischen + 135 und + 142°.

Der bis zu der sich zu erkennen gebenden Färbung concentrirte chlorhaltige Schwefeläther ist durchaus nicht rein. Er ist sehr sauer, verbreitet schwache saure Dämpfe, hat einen erstickenden Geruch, und wenn er in Wasser gebracht wird, so nehmen sein Volumen und seine Flüssigkeit allmählig ab, seine Dichtigkeit aber nimmt zu. Er erhält einen angenehmen Geruch und wird endlich neutral. Daraus, dass das Wasser ihm Substanzen entzieht, welche ihm die Wärme nicht entziehen kann, ohne ihn zu zersetzen, schloss ich, dass, wenn es ein Mittel giebt, ihn zu reinigen, diess das Wasser ist. Daher lasse ich chlorhaltigen Schwefeläther mit dieser Flüssigkeit, welche ich ziemlich oft erneuere, so lange zusammen, bis die Analyse mir anzeigt, dass seine Zusammensetzung unveränderlich ist. Um ihn zu trocknen, bringe ich ihn mit Aetzkalk und Schwefelsäure in den luftleeren Raum. Der auf diese Weise bereitete chlorhaltige Schwefeläther ist eine durchsichtige neutrale Flüssigkeit (wofern sie der feuchten Luft nicht ausgesetzt

wird), welche einen Geschmack und Geruch besitzt, die beide an *anethum foeniculum* erinnern, sich vor dem Sieden zersetzt und eine mittlere Dichtigkeit von 1,5008 hat. Mit Wasser zusammengebracht, zersetzt er sich allmählig, und da die Producte seiner Zersetzung alle löslich sind, so folgt daraus, dass die zurückbleibende Masse sich nicht verändert. Mit concentrirter Schwefelsäure zusammengebracht, zersetzt er sich in Chlorwasserstoffsäure und Kohle, welche die Säure dick und schwarz macht.

Mit Kupferoxyd verbrannt und mit Aetzkalk geglüht, giebt er folgende Resultate:

I. 1,401 Gr. von der ersten Bereitung, deren Dichtigkeit 1,5092 betrug, gaben 1,140 Kohlensäure und 0,334 Wasser.

0,799 Gr. gaben 2,168 Chlorsilber.

II. 0,801 Gr. von der zweiten Bereitung, deren Dichtigkeit 1,5150 war, gaben 0,652 Kohlensäure, 0,198 Wasser.

0,800 Gr. gaben 2,191 Chlorsilber.

III. 1,312 Gr. von der dritten Bereitung, deren Dichtigkeit 1,4991 war, gaben 1,051 Kohlensäure und 0,361 Wasser.

1,486 Gr. gaben 4,100 Chlorsilber.

IV. 1,028 Gr. von der vierten Bereitung, deren Dichtigkeit 1,5200 betrug, gaben 0,849 Kohlensäure, 0,274 Wasser.

0,628 gaben 1,738 Gr. Chlorsilber.

| | I. | II. | III. | IV. | Mittel. |
|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 22,49 | 22,50 | 22,15 | 22,83 | 22,49 |
| Wasserstoff | 2,63 | 2,74 | 3,05 | 2,95 | 2,84 |
| Chlor | 67,43 | 67,50 | 68,06 | 67,20 | 67,50. |

Diese Zahlen entsprechen der theoretischen Zusammensetzung:

| | | |
|---|---|---|
| $C_4$ *) | 305,748 | 23,01 |
| $H_6$ | 37,438 | 2,81 |
| $Cl_4$ | 885,300 | 66,63 |
| O | 100,000 | 7,55 |
| | 1328,486 | 100,00. |

Man wird einen Unterschied zwischen den durch Berechnung und den durch Versuch gefundenen Zahlen bemerken. Das Chlor ist immer im Ueberschusse; bei Wasserstoff und Koh-

*) Die französischen Atomgewichte, deren sich der Verf. bedient, sind in deutsche verwandelt worden. (D. Red.)

Vielleicht wird man die Frage aufwerfen, wie es komme, dass das Chloral, welches bei + 95° flüchtig und in Wasser sehr löslich ist, sich in dem chlorhaltigen Schwefeläther vorfindet, welcher einer Temperatur über + 95° ausgesetzt wurde und lange Zeit in Wasser geblieben war. Wenn man aber bedenkt, dass das Chloral sich in dem chlorhaltigen Schwefeläther nur in geringer Menge vorfindet, so wird man sich leicht seine Anwesenheit erklären, indem man sie dem Einflusse der Massen zuschreibt.

Offenbar ist die Bildung des Chlorals das Product einer secundären und nicht der directen Wirkung des Chlors auf den Aether.

Ich werde mich bemühen, die Natur dieser secundären Wirkung festzustellen; denn diess wird mir Veranlassung geben, von einigen ziemlich merkwürdigen Erscheinungen zu sprechen.

Wenn man das Product der Concentrirung des rohen chlorhaltigen Schwefeläthers mit der weingeistigen Kaliauflösung behandelt, wird die Flüssigkeit dunkelroth. Wird die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit abgedampft, so scheidet sich nicht blos auf der Oberfläche eine gewisse Menge einer schwarzen harzigen Substanz ab, welche an das Aldehydharz erinnert, sondern es zeigt sich auch während des Abdampfens dieser seifenartige, widerwärtige Geruch, den Liebig bei dem alkalischen Wasser fand, welches zur Zersetzung des Aldehyds gedient hatte. Ferner, wenn man einen Ueberschuss von salpetersaurem Silberoxyd in Wasser giesst, welches mit rohem chlorhaltigen Schwefeläther zusammengeblieben war, und, nachdem man den Niederschlag abgesondert hat, einige Tropfen Ammoniakflüssigkeit unter Anwendung von Wärme zusetzt, so bemerkt man sogleich, dass die innern Wände des Recipienten spiegelnd und silberfarbig werden.

Es ist, glaube ich, genug gesagt, um die Meinung zu bestätigen, dass unter den Producten der Wirkung des Chlors auf den Schwefeläther sich auch Aldehyd befindet. Ohne aber diesen Erscheinungen eine allzugrosse Wichtigkeit beizulegen, habe ich versucht, das Aldehyd abzuscheiden.

Ich destillirte langsam bei + 40° rohen chlorhaltigen Schwefeläther und leitete das Product der Destillation in ein Gemen

von Schwefeläther und wasserfreiem Alkohol, welches in schmelzendes Eis eingetaucht war. Ein Strom trocknes Ammoniakgas, in dieses Gemenge geleitet, gab einen weissen flockigen Niederschlag, welcher, statt Aldehydammoniak zu sein, nur chlorwasserstoffsaures Ammoniak war.

Dieser seinen Resultaten nach negative Versuch brachte mich auf die Annahme, dass das Aldehyd sich nicht in dem chlorhaltigen Aether befinden, sich aber wohl in Folge der Zersetzung irgend eines Körpers beim Zusammentreffen mit Wasser bilden könnte. Wirklich hatte ich offenbare Anzeichen von der Gegenwart des Aldehydes nur unter Umständen gefunden, wo das Wasser hatte wirken können.

Ich brachte destillirtes Wasser mit einer grossen Menge des Productes von der Concentration des chlorhaltigen Aethers zusammen. Nach einigen Stunden erwärmte ich das Ganze und leitete das, was sich entwickelte, in ein erkaltetes Gemenge von Aether und Alkohol. Ein Strom trocknes Ammoniakgas erzeugte in diesem Gemenge einen Absatz, welcher, mit Essigäther gekocht, zum Theil verschwand. Nach dem Erkalten bildete sich ein Niederschlag von kleinen Krystallen von Aldehydammoniak und auf dem Filter befand sich chlorwasserstoffsaures Ammoniak. Die Menge der Krystalle des Aldehydammoniaks war nicht zureichend, um eine Analyse damit anzustellen; aber alle Charaktere, die sie besassen, unter andern der, den erstickenden Geruch des Aldehydes zu entwickeln, wenn sie mit verdünnter Schwefelsäure benetzt werden, liessen mir nicht den geringsten Zweifel an seinem wirklichen Vorhandensein übrig.

Es scheint daher, dass man in dem rohen chlorhaltigen Schwefeläther kein Aldehyd findet, während man es findet, sobald der rohe chlorhaltige Aether mit Wasser in Berührung gewesen ist. Es entsteht daher die Frage, welches der Körper sei, welcher durch Wasser in Aldehyd verwandelt werde. Ich habe eine Menge von Versuchen angestellt, um es zu isoliren; aber die negativen Resultate meiner Bemühungen gestatten mir nicht, darüber Rechenschaft abzulegen. Ungeachtet der Abwesenheit eines directen Beweises werde ich dennoch nicht anstehen, das Dasein desselben anzunehmen, da zu viel Umstände mich zu dieser Annahme bestimmen.

Wir sahen, dass die Zusammensetzung des chlorhaltigen Schwefeläthers sich nicht anders als durch $C_4 H_6 O Cl_4$ erklären lasse. Nichts ist wahrscheinlicher, als dass der Schwefeläther, ehe er sich 4 Molecüle Chlor aneignet und 4 Molecüle Wasserstoff abscheidet, anfangs nur 2 aufnimmt. Man verfährt rationeller, wenn man eine allmählig bis dahin fortschreitende Wirkung, wo sie durch die natürliche Stabilität irgend eines Productes im Entstehungsmomente aufgehalten wird, als eine Wirkung anzunehmen, die, so zu sagen, mit einem einzigen Sprunge sich bis zu dem äussersten Puncte der Sphäre ihrer Wirksamkeit versetzt, ohne intermediäre Spuren zu lassen. Wahrscheinlich wandelt das Chlor das seiner Wirkung unterworfene Molecül Aether anfangs in $C_4 H_8 Cl_2 O$ und später durch seine immer constante Wirkung in $C_4 H_6 Cl_4 O$ um *).

Nun ist aber die Bildung des Chlorwasserstoffäthers genau dargethan worden. Welches auch immer die Zusammensetzung des Schwefeläthers ist, so kann man die Bildung des Chlorwasserstoffäthers nicht annehmen, ohne zugleich die Bildung einer äquivalenten Menge Wasser anzunehmen. In dem vorliegenden Falle aber zeigt nichts die Anwesenheit des Wassers unter den Producten der Wirkung des Chlors an; es muss also dieses Wasser sich irgendwo fixiren.

Bringen wir jetzt ein Molecül Wasser mit einem Molecül eines Körpers $C_4 H_8 Cl_2 O$ zusammen, so kann es kommen, dass sich Chlorwasserstoffsäure und Aldehyd bildet; denn

$$C_4 H_8 Cl_2 O + H_2 O = C_4 H_8 O_2 + H_2 Cl_2.$$

Da sich das durch die Wirkung des Wassers (welches von der Bildung des Chlorwasserstoffäthers herrührt) auf den halbchlorhaltigen **) Aether erzeugte Aldehyd im Entstehungsmomente in Gegenwart von Chlor befindet, so würde es sich in Chloral umwandeln. Daher würde das Chloral das Resultat

*) d'Arcet, der Sohn, lehrt unter dem Namen Chloräthera l einen Körper kennen, dessen Zusammensetzung sich gerade durch $C_4 H_8 Cl_2 O$ darstellen lässt. Dieser Körper würde nach Regnault ein Product der Wirkung des Chlors auf Schwefeläther sein.

**) Ich nenne halbchlorhaltigen Aether das erste hypothetische Product der Wirkung des Chlors, blos um mich verständlicher zu machen.

der Wirkung des Chlors auf das Aldehyd *), und nicht auf den Aether sein, und die Bildung des Aldehydes würde nicht mehr ein directes und unmittelbares Resultat der Wirkung des Chlors auf den Aether, sondern ein unmittelbares Resultat der Wirkung des Wassers auf den halbchlorhaltigen Aether sein.

Ich glaube, dass man alle Erscheinungen, welche das Chloral während der Wirkung des Chlors auf den Schwefeläther erzeugen, nicht besser begreifen kann, als wenn man sie reihenweise auf Formeln bringt:

I. $\underbrace{C_4 H_{10} O}_{\text{Aether.}} + \underbrace{Cl_4}_{\text{Chlor.}} = \underbrace{C_4 H_8 Cl_2 O}_{\text{Halbchlorhaltiger Aether.}} + \underbrace{H_2 Cl_2}_{\text{Chlorwasserstoffsäure.}}$

II. $\underbrace{H_2 Cl_2}_{\text{Chlorwasserstoffsäure.}} + \underbrace{C_4 H_{10} O}_{\text{Schwefeläther.}} = \underbrace{Cl_2 C_4 H_{10}}_{\text{Chlorwasserstoffäther.}} + \underbrace{H_2 O}_{\text{Wasser.}}$

III. $\underbrace{H_2 O}_{\text{Wasser.}} + \underbrace{C_4 H_8 Cl_2 O}_{\text{Halbchlorhaltiger Aether.}} = \underbrace{H_2 Cl_2}_{\text{Chlorwasserstoffsäure.}} + \underbrace{C_4 H_8 O_2}_{\text{Aldehyd.}}$

IV. $\underbrace{C_4 H_8 O_2}_{\text{Aldehyd.}} + \underbrace{C_{12}}_{\text{Chlor.}} = \underbrace{H_6 Cl_6}_{\text{Chlorwasserstoffsäure.}} + \underbrace{C_4 H_2 Cl_6 O_2}_{\text{Chloral.}}$

Eine Thatsache bedarf jedoch einer Erklärung.

Wenn unter den Producten der Wirkung des Chlors auf Aether wirklich halbchlorhaltiger Aether entsteht, so geschieht es, weil dieses Product der Wirkung des von der Bildung des Chlorwasserstoffäthers herrührenden Wassers entgangen sein würde. Es fragt sich aber, warum man kein Aldehyd darin findet, wovon ein Theil gleichfalls der Wirkung des Chlors entgehen müsste.

Ich habe bereits weiter oben gesagt, dass die Bildung des Chlorwasserstoffäthers nur während der ersten Perioden der Wirkung sich deutlich zu erkennen giebt. Uebrigens kann die Bildung des Chlorwasserstoffäthers nothwendiger Weise der des halbchlorhaltigen Aethers nur folgen, denn die wesentliche Bedingung seiner Bildung ist die Anwesenheit der Chlorwasserstoffsäure. Nun kann aber die Chlorwasserstoffsäure im Anfange des Versuches nur das Resultat der Verbindung des Aethers

*) Fehling hat Untersuchungen über die gegenseitige Wirkung des Chlors und Aldehydes angestellt. Er hat dargethan, dass sich unter den Producten dieser Wirkung Chloral befinde.

mit Chlor sein. Wenn daher das Wasser erscheint, findet es schon halbchlorhaltigen Aether anzugreifen, und gerade daraus lässt sich die Bildung des Aldehydes erklären. Je nachdem aber die Wirkung des Chlors fortdauert, nimmt die Erzeugung des Chlorwasserstoffäthers ab und folglich auch die des Wassers und Aldehydes, während die des halbchlorhaltigen Aethers so lange fortdauern muss, als es Schwefeläther anzugreifen giebt. Wenn auf jedes Molecül halbchlorhaltigen Aether sich genau ein Molecül Chlorwasserstoffäther bildete, so würde das Endresultat der Wirkung des Chlors auf den Schwefeläther Chloral oder Aldehyd sein. Da aber das Endresultat chlorhaltiger Aether ist und die Bildung des halbchlorhaltigen Aethers reichlicher erfolgt als die des Chlorwasserstoffäthers, so ist es offenbar, dass alle zur völligen Umwandlung des Aldehydes in Chloral günstigen Umstände vorhanden sind, während dieselben Umstände nicht eintreten, um den halbchlorhaltigen Aether in Aldehyd vollständig umzuwandeln.

Ich will jetzt die Untersuchung des chlorhaltigen Schwefeläthers wieder vornehmen.

Ich habe bereits gesagt, dass man in der alkalischen Flüssigkeit, welche zur Zersetzung des chlorhaltigen Aethers gedient hat, etwas Ameisensäure findet, die von der Zersetzung des Chlorals herrührt, welches dem chlorhaltigen Aether in geringer Menge beigemischt ist.

Es bleibt mir noch übrig, zu beweisen, dass nach dem Chlorkalium Essigsäure das beträchtlichste Product ist.

Man scheide von der weingeistigen Auflösung des Kali's, welche zur Zersetzung des chlorhaltigen Aethers diente, das Chlorkalium ab, verdünne die weingeistige Flüssigkeit mit Wasser und entferne das Chloroform. Hierauf neutralisire man die Flüssigkeit durch Salpetersäure und giesse in die neutralisirte Flüssigkeit einen Ueberschuss von salpetersaurem Silberoxyd, um das ganze Chlor des Chlorkaliums zu fällen, das vom Alkohol aufgelöst worden war, und um durch Kochen die Ameisensäure zu zerstören, nachdem einige Tropfen Ammoniakflüssigkeit zugesetzt wurden. Wenn man alsdann in die Flüssigkeit einen geringen Ueberschuss von kohlensaurem Kali bringt, um alles Silber als kohlensaures Salz zu fällen, so erhält man eine mehr oder weniger verdünnte Auflösung von salpetersaurem,

kohlensaurem und essigsaurem Kali. Es ist leicht, das letztere Salz von den beiden anderen zu trennen, indem man die Flüssigkeit verdunsten lässt und den Rückstand mit sehr concentrirtem Weingeist behandelt. Nach Abdampfen des Alkohols erhält man essigsaures Kali, welches alle seine Charaktere besitzt. Wenn man übrigens dieses Salz vermittelst Schwefelsäure zersetzt, so erhält man bei der Destillation Essigsäure, die sehr leicht zu erkennen ist.

Wenn man jetzt zu den Analysen des chlorhaltigen Schwefeläthers zurückgeht, so glaube ich, dass man durchaus die empirische Formel $C_4 H_6 Cl_4 O$ annehmen muss. Sieht man von der Ameisensäure ab, welche von einer fremdartigen Substanz herrührt, so findet man unter den Producten der Zersetzung des chlorhaltigen Aethers durch Kali nur Chlor (Chlorkalium) und Essigsäure (essigsaures Kali). Es ist offenbar, dass das Kali, indem es als oxydirender Körper auf den chlorhaltigen Aether wirkt, seinen Sauerstoff gegen äquivalente Mengen von Chlor austauscht, Chlorkalium erzeugt und den chlorhaltigen Aether in Essigsäure umwandelt.

Nichts ist einfacher als diese Reaction:

$$C_4 H_6 Cl_4 O + 2KO = C_4 H_6 H_3 + 2Cl_2 K.$$

Es lag mir daran, mich darüber in Gewissheit zu setzen, ob durch die verlängerte Wirkung des Chlors der chlorhaltige Aether Wasserstoff verloren und Chlor gewonnen hätte. Zwar hatte ich bei dem ersten Versuche das Chlor auf den Schwefeläther lange Zeit wirken lassen, nachdem kein Anzeichen von Reaction mehr stattfand; ich glaubte aber, dass der chlorhaltige Aether, da ihm viele andere Producte beigemengt waren, der allmähligen Wirkung des Chlors hätte entgehen können. Diess würde wahrscheinlicher Weise nicht stattgefunden haben, wenn der chlorhaltige Aether isolirt und von allen Unreinigkeiten befreit worden wäre. Auch liess ich 12 Stunden lang Chlor durch chlorhaltigen Aether bei einer Temperatur von + 90—95° streichen, ohne eine Art von Reaction zu bemerken. Ausserdem bestimmte ich, nachdem ich die Substanz gewaschen und getrocknet hatte, die Menge des Chlors, die sie enthielt, und ich fand sie einerlei mit der, welche sich vor dem Versuche darin vorfand. Chlorhaltiger Aether, einem Strome trocknen Ammoniakgases ausgesetzt, erhitzt sich, die Substanz wird

dick, geräth in's Kochen, wird schwarz, entwickelt einen weissen Rauch und einen widrigen brenzlichen Geruch. Alles zeigt eine starke Zersetzung an. Verschiedene Behandlungen, die ich mit der nach der Wirkung des Ammoniaks zurückgebliebenen Masse vornahm, gaben mir Resultate, die keine Erwähnung verdienen.

Wenn ganz neutraler chlorhaltiger Schwefeläther in ganz wasserfreiem Alkohol aufgelöst wird, so giebt sich, im Falle das Ammoniakgas völlig trocken ist, kein Anzeichen von Zersetzung zu erkennen, ausgenommen eine geringe Färbung der flüssigen Masse. Nach mehrstündiger Wirkung wird, wenn man Wasser auf die Auflösung giesst, chlorhaltiger Aether mit allen seinen Charakteren gefällt. Ist dagegen das Ammoniakgas nicht ganz trocken oder der Alkohol nicht frei von chemisch gebundenem Wasser, so erhält man einen mehr oder weniger reichlichen Niederschlag von chlorwasserstoffsaurem Ammoniak, ein Theil des Aethers verschwindet, und man findet in der weingeistigen Flüssigkeit essigsaures Ammoniak.

Die Wirkung des Kaliums verdient eine genaue Untersuchung. Da aber die Bildung von Chlorkalium, das sich auf seiner Oberfläche bildet, die weitere Wirkung hindert; so kommt es, dass man, um ein geringes Resultat zu erhalten, einer grossen Menge Kaliums bedarf. Diess nöthigte mich, alles, was ich bei der Untersuchung über die Wirkung dieses Körpers gethan habe, vielmehr für einen Versuch, als für eine wirkliche Untersuchung zu halten.

Man bringe in eine mit Quecksilber gefüllte Röhre ganz trocknen und neutralen chorhaltigen Aether und lasse ein Stück Kalium hineinsteigen. Wenn alle diese Bedingungen genau erfüllt sind, so zeigt sich keine Erscheinung. Steigert man aber die Temperatur, so findet eine Gasentwickelung statt, und die Oberfläche des Kaliums wird weiss. Soll wieder eine Gasentwickelung stattfinden, so muss man noch ein Stück Kalium zusetzen u. s. w.

Dieses Gas brennt mit einer grünen Flamme. Ausser diesem Versuche zeigt nichts an, dass die Wirkung des Kaliums interessant sein muss. Denn es lässt sich daraus vermuthen, dass der chlorhaltige Aether sich in einen gasförmigen Körper umwandelt, wobei er einen Theil seines Chlors verliert. Unge-

achtet der Schwierigkeiten, welche mich hinderten, diesen gasförmigen Körper, wie ich es gewollt hatte, zu untersuchen, habe ich doch einen Versuch angestellt, dessen Resultate zu berichten ich für nützlich halte.

Ich befolgte, um eine Idee von seiner Zusammensetzung zu erhalten, dasselbe Verfahren, dessen sich Regnault bediente, um das gasförmige Product zu analysiren, welches sich bei Zersetzung der holländischen Flüssigkeit bildet.

Ich brachte vermittelst einer mit einem Hahne versehenen Röhre in eine gehörig erwärmten chlorhaltigen Aether enthaltende Retorte Stücken von Kalium. Das sich entwickelnde Gas ging durch eine Schicht Wasser und nachher durch eine lange Röhre mit Chlorcalcium. Endlich strich es durch eine glühende Röhre, welche sehr reines Kupferoxyd enthielt. Das Ende dieser letzteren Röhre stand mit dem gewöhnlichen Apparate organischer Analysen in Verbindung. Ich erhielt:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 0,263 Chlorsilber | = | Chlor | 0,065 |
| 0,160 Kohlensäure | = | Kohlenstoff | 0,044 |
| 0,049 Wasser | = | Wasserstoff | 0,005. |

Wenn man diese Zahlen so berechnet, dass man das Atomgewicht des Chlors zur Einheit annimmt, so erhält man

| | | |
|---|---|---|
| Chlor | Atome | 1 |
| Kohlenstoff | — | 1,96 |
| Wasserstoff | — | 2,88. |

Nach diesem Versuche würde der chlorhaltige Aether durch die Wirkung des Kaliums die Hälfte seines Chlors verlieren und er würde zu $C_4\ H_6\ O\,Cl_2$, oder unterchlorhaltigem Aether.

Wenn der Schwefelwasserstoff auf chlorhaltigen Aether wirkt, so erzeugt er zwei krystallisirte Körper, von denen der eine Schwefel und kein Chlor, der andere dagegen Chlor und Schwefel enthält. Ich sagte, wenn er wirkt; denn es begegnete mir zuweilen, dass ich keine Reaction erhielt, ungeachtet alle Umstände mir die nämlichen zu sein schienen, wie die bei dem gelungenen Versuche.

Sobald das Schwefelwasserstoffgas in den chlorhaltigen Aether kommt, so findet eine geringe Erhöhung der Temperatur statt und es entwickelt sich Chlorwasserstoffsäure. Es gehen zwei Flüssigkeiten über, von denen die eine ölig, schwer und in Wasser unlöslich, die andere in Wasser löslich und

sehr übelriechend ist. Wendet man keine Hitze an, so dauert die Reaction nicht lange. Erhitzt man dagegen, so dauert die Reaction fort, die Masse aber verändert sich, wird schwarz, klebrig, und in allen Fällen erhält man endlich ein sehr reichliches Product, wenn man eine beträchtliche Menge Substanz angewendet hatte. Ueberlässt man das Product der Destillation einige Tage sich selbst, so gerinnt es zu einer weichen, krystallinischen Masse. Dieselbe wird zwischen Löschpapier ausgepresst, um den grössten Theil des Oeles, durch das sie verunreinigt wird, zu absorbiren. Hierauf wird sie mit kochendem Alkohol behandelt. Beim Erkalten setzt sie eine krystallinische Masse ab, welche unter dem Mikroskope eine unordentliche Vereinigung von prismatischen Nadeln und von Flittern zeigt. Die Behandlung mit Alkohol wird so lange wiederholt, bis die krystallinische Masse ausschliesslich aus weissen prismatischen Nadeln besteht, welche zuweilen, wenn die Krystallisationen gehörig geleitet werden, in dem Alkohol eine Länge von zwei bis drei Linien erreichen. Diese Krystalle haben einen sehr schwachen Geruch, welcher an Chlorschwefel erinnert; sie sind zwischen + 120 und + 123° schmelzbar und erstarren zu einer harten und zerreiblichen krystallinischen Masse. Sie sind in Alkohol und Aether löslich, in Wasser unlöslich, lassen sich durch eine weingeistige Kaliauflösung zersetzen und die Producte der Zersetzung sind Schwefelkalium, und essigsaures Kali.

Die abgeschiedenen Mutterlaugen der so eben beschriebenen Nadeln, der freiwilligen Verdunstung überlassen, setzen eine Masse von Flittern ab, welche man durch mehrmalige Auflösung in Alkohol und durch Beseitigung des krystallinischen Niederschlages reinigt, welcher sich sogleich nach dem Erkalten bilden könnte. Je mehr diese Flittern aus den concentrirten Mutterlaugen entfernt werden, desto reiner sind sie.

Diese Flittern fühlen sich sehr fett an, sind gelblich, übelriechend, bei einer Temperatur von + 70 bis + 72° schmelzbar, hängen sich an einander zu einer weichen blätterigen Masse, sind in Alkohol und Aether löslich, lassen sich durch eine weingeistige Kaliauflösung zersetzen und geben als Product der Zersetzung Schwefelkalium, Chlorkalium und essigsaures Kali.

Die völlige Absonderung dieser beiden Substanzen ist sehr schwierig. Man muss viel Substanz aufopfern, um ganz reine Proben zu erhalten. Da alles, was zwischen den beiden äussersten Producten dazwischenliegt, nur ein Gemenge ist, so kann es nur dazu dienen, irre zu führen.

Folgendes sind die Resultate der vermittelst des doppeltchromsauren Bleioxydes zur Bestimmung der Zusammensetzung dieser beiden Körper angestellten Analysen.

I. 0,526 Gr. geschmolzene Flittern, die aus den Mutterlaugen genommen waren, gaben 0,524 Kohlensäure, 0,168 Wasser.

II. 0,481 Gr. gaben 0,480 Kohlensäure, 0,157 Wasser.

III. 0,199 Gr. mit kohlensaurem Natron und chlorsaurem Kali gemengte Substanz, die in einen glühenden Tiegel gebracht wurden, gaben 0,272 schwefelsauren Baryt.

IV. 0,201 Gr. mit Aetzkalk geglühte Substanz erzeugten 0,335 Chlorsilber.

V. 0,227 Gr. gaben 0,372 Chlorsilber.

| | I. | II. | III. | IV. | V. |
|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 27,55 | 27,60 | „ | „ | „ |
| Wasserstoff | 3,56 | 3,62 | „ | „ | „ |
| Schwefel | „ | „ | 18,90 | „ | „ |
| Chlor | „ | „ | „ | 41,18 | 41,04. |

Diese Zahlen geben nach Atomen berechnet:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 4 | Atome | Kohlenstoff | 305,748 | 28,12 |
| 6 | — | Wasserstoff | 37,438 | 3,44 |
| 1 | — | Schwefel | 201,165 | 18,50 |
| 2 | — | Chlor | 442,650 | 40,72 |
| 1 | — | Sauerstoff | 100,000 | 9,22 |
| | | | 1087,001 | 100,00. |

Wenn man sich der Zusammensetzung des chlorhaltigen Schwefeläthers erinnert $= C_4 H_6 O Cl_4$, so findet man die Zusammensetzung der so eben analysirten Substanz sehr einfach. Wenn Schwefelwasserstoff auf chlorhaltigen Aether wirkt, so entzieht er ihm zwei Atome Chlor, während er ihm sein Aequivalent Schwefel abtritt, und es entwickelt sich ein Atom Chlorwasserstoffsäure.

$C_4 H_6 C_4 O + H_2 S = C_4 H_6 O Cl_2 S + H_2 Cl_2$. Ich nenne diesen Körper Chlorschwefeläther (éther chlorosufuré).

I. 0,226 Gr. prismatischer Nadeln, das erste Product der

weingeistigen Behandlung, gaben 0,283 Kohlensäure, 0,088 Wasser.

II. 0,293 Gr. gaben 0,380 Kohlensäure, 0,121 Wasser.

III. 0,203 Gr. mit chlorsaurem Kali und kohlensaurem Natron verbrannte Substanz gaben 0,691 schwefelsauren Baryt.

IV. 0,188 Gr. gaben 0,644 schwefelsauren Baryt.

| | I. | II. | III. | IV. |
|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 35,56 | 35,86 | „ | „ |
| Wasserstoff | 4,46 | 4,58 | „ | „ |
| Schwefel | „ | „ | 46,96 | 47,26. |

Durch Berechnung erhält man:

| | | |
|---|---|---|
| 4 Atome Kohlenstoff | 305,748 | 36,16 |
| 6 — Wasserstoff | 37,438 | 4,42 |
| 2 — Schwefel | 402,330 | 47,58 |
| 1 — Sauerstoff | 100,000 | 11,84 |
| | 845,516 | 100,00. |

Vergleicht man diese Formel mit der des chlorhaltigen Aethers $C_4H_6OCl_4$, so sieht man, dass 2 Atome Schwefel an die Stelle von 4 Atomen Chlor getreten sind, indem sich 2 Atome Chlorwasserstoffsäure entwickelten.

$$C_4H_6OCl_4 + 2\ H_2S = C_4H_6OS_2 + 2\ H_2Cl_2.$$

Ich nenne diese Substanz geschwefelten Aether.

Es scheint daher, dass der Schwefelwasserstoff auf zweierlei Weise auf den chlorhaltigen Aether wirkt, indem er ihm zwei und vier Atome Chlor entzieht und dieselben durch ein und zwei Atome Schwefel ersetzt.

Wenn die Bereitung dieser beiden Substanzen nicht so viel Schwierigkeiten darböte, so würde ich untersucht haben, ob die doppelte Wirkung der Schwefelwasserstoffsäure auf chlorhaltigen Aether gleichzeitig oder auf einander folgend wäre. Ich war aber schon zufrieden, mir die zur vollständigen Untersuchung der Zusammensetzung erforderliche Menge Substanz zu verschaffen.

Nachdem wir jetzt hinlänglich belehrt sind, um eine Idee von der Art zu haben, wie das Chlor auf den Schwefeläther wirkt, wollen wir zu der Untersuchung derselben Wirkung auf die Verbindungen übergehen, in denen der Schwefeläther als das elektro-positive Element betrachtet wird, während eine organische Säure das elektro-negative Element ausmacht.

## *Wirkung des Chlors auf die zusammengesetzten Aetherarten der dritten Classe.*

Das Chlor wirkt im Allgemeinen auf alle zusammengesetzten Aetherarten der dritten Classe bald auf eine sehr langsame, bald auf eine sehr energische Weise. Wenn es langsam wirkt, so bemerkt man erst nach langer Zeit, selbst bei Anwendung von Wärme, geringe Dämpfe von Chlorwasserstoffsäure, und da ein Theil des Aethers sich zersetzt, hindert die freie Säure die Wirkung des Chlors dergestalt, dass, je weiter man vorschreitet, desto mehr die Wirkung nachzulassen scheint. Endlich, nach einer dreissig- bis vierzigstündigen Wirkung, wenn man den Aether, welchen man für chlorhaltigen Aether hält, untersucht, findet man eine sehr kleine Menge Chlor darin. Die von mir untersuchten Aetherarten, welche zu dieser Classe zu gehören scheinen, sind folgende: Citronenäther, Brenzcitronenäther, Brenzweinsteinäther, Chlorbrenzschleimäther und Kleeäther. Der Schleimäther scheint auf keine Weise angegriffen zu werden.

Die Aetherarten, welche durch die Wirkung des Chlors lebhaft und schnell reagiren, sind Campheräther, Weinäther, Essigäther, Ameisenäther und Benzoëäther. Nur auf diese habe ich meine Aufmerksamkeit gerichtet, indem ich alle Hoffnung aufgab, hinsichtlich der ersteren zu einem befriedigenden Resultate zu gelangen.

Da ich die während der Wirkung des Chlors vorkommenden Erscheinungen nicht auf eine allgemeine Weise aufstellen konnte, war ich genöthigt, jede dem Versuche unterworfene Aetherart besonders zu behandeln.

### *Campheräther.*

Ein Strom trocknes Chlorgas, in Campheräther geleitet, steigert die Temperatur, es entwickelt sich Chlorwasserstoffsäure, die Masse nimmt an Volumen zu und wird gelb. Erwärmt man sie, so wird sie farblos. Nach dem Erkalten hat sie eine sehr dicke Consistenz erhalten und erinnert an Campherweinsäure. Sie wird mit alkalischem Wasser gewaschen, welches braun wird, und nachher mehrere Male mit verdünntem Weingeiste so lange, bis die Masse neutral geworden ist. Man braucht sie nur in absolutem Alkohol aufzulösen und im luft-

leeren Raume abzudampfen. Je nach dem Maasse, dass der Alkohol durch Abdampfen entfernt wird, fällt Campheräther in Gestalt eines dicken und farblosen Oeles auf den Boden des Recipienten nieder. Der auf diese Weise bereitete chlorhaltige Campheräther ist neutral, besitzt einen Geschmack, der sich nur langsam zu erkennen giebt, aber sehr bitter und ausdauernd ist, so wie einen angenehmen Geruch nach Calycanthus. Er ist in Alkohol und Aether löslich. Es sind 8 Theile Alkohol erforderlich, um einen Theil Aether aufzulösen. Seine Dichtigkeit ist = 1,386, im Mittel aus drei Versuchen bei + 14°. Beim Erwärmen wird er sehr flüssig. Sein Siedepunct ist unbekannt, denn er zersetzt sich, noch ehe er kocht. Die wässerige Kaliauflösung wirkt nicht, oder wirkt sehr langsam auf den chlorhaltigen Campheräther, aber eine weingeistige Kaliauflösung greift ihn an und erzeugt eine beträchtliche Menge von Chlorkalium. Wenn man Wasser auf die weingeistige Kaliauflösung giesst, welche zur Zersetzung des chlorhaltigen Campheräthers gedient hat, so scheidet sich nichts ab, wofern der Aether sehr angegriffen wurde. Im entgegengesetzten Falle wurde die Flüssigkeit milchig. Wenn man die Auflösung neutralisirt und einen Ueberschuss von salpetersaurem Silberoxyd zugiesst, den Niederschlag einige Zeit in etwas verdünnter Salpetersäure digerirt, auf die von dem Chlorsilber abgeschiedene Flüssigkeit genug Chlorwasserstoffsäure giesst, um das in Auflösung befindliche Silber zu fällen, neutralisirt und essigsaures Bleioxyd zugiesst; so bildet sich ein Niederschlag, welcher, mit Schwefelwasserstoff behandelt, Schwefelblei giebt, und in der Flüssigkeit findet man nach dem Abdampfen Camphersäure.

Es bleibt noch die Kaliauflösung zu untersuchen übrig, welche zur Zersetzung des chlorhaltigen Campheräthers gedient hat und von aller Camphersäure bereits befreit wurde, so wie von aller Chlorwasserstoffsäure, vermittelst salpetersauren Silberoxydes.

Man giesst zuerst kohlensaures Natron zu, um das Silber von dem Ueberschusse des salpetersauren Silberoxydes zu fällen. Der Rückstand wird getrocknet und mit Alkohol behandelt. Man erhält auf diese Weise beim Abdampfen einen Rückstand von essigsaurem Natron.

Es ist daher einleuchtend, dass das Product der Wirkung

des Kali's auf den chlorhaltigen Campheräther Chlorwasserstoffsäure, Camphersäure und Essigsäure ist. Es bildet sich auch eine geringe Menge einer braunen Substanz, welche essigsaures Natron und camphersaures Bleioxyd und folglich Camphersäure, alle sehr gefärbt, giebt.

Die von mir so eben erwähnten Reactionen leiten auf die Ansicht, dass eine gewisse Analogie zwischen dem chlorhaltigen Campheräther und dem chlorhaltigen Aether besteht. Wirklich giebt letzterer vermittelst der Wirkung des Kali's Essigsäure, der erstere giebt Essigsäure und Camphersäure. Es bleibt mir noch übrig, mich darüber in Gewissheit zu setzen, ob die Elementaranalyse mit dieser scheinbaren Analogie übereinstimmte.

I. 0,997 chlorhaltiger Campheräther gaben 1,536 Kohlensäure und 0,490 Wasser.

II. 0,623 Gr. gaben 0,961 Kohlensäure und 0,299 Wasser.

III. 0,562 Gr. gaben 0,802 Chlorsilber.

| | I. | II. | III. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 42,60 | 42,65 | — |
| Wasserstoff | 5,45 | 5,32 | — |
| Chlor | — | — | 35,20. |

In Atomen:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 14 At. | Kohlenstoff | 1070,11 | 43,14 |
| 20 - | Wasserstoff | 124,79 | 5,03 |
| 4 - | Chlor | 885,30 | 35,69 |
| 4 - | Sauerstoff | 400,00 | 16,14 |
| | | 2480,20 | 100,00. |

$$C_{10} H_{14} O_3 + C_4 H_6 Cl_4 O.$$

Es scheint, dass unter den bei dem Versuche vorkommenden Umständen das Chlor vorzugsweise auf die Basis des Salzes und nicht auf die Säure wirkt. Es ist sehr wahrscheinlich, dass, wenn man das Chlor unter anderen Umständen wirken liesse, z. B. unter dem Einflusse des Sonnenlichtes, der Vorgang ein ganz anderer sein würde.

## *Oenantäther.*

Einige Augenblicke, nachdem der Oenantäther der Wirkung des Chlors ausgesetzt wird, erhitzt er sich, wird gelb und entwickelt eine beträchtliche Menge Chlorwasserstoffsäure. Wenn die Temperatur des Aethers wieder zu ihrem Normal-

stande herabgesunken ist und die Dämpfe der Chlorwasserstoffsäure aufgehört haben, so braucht man die Flüssigkeit nur mit einer Weingeistlampe gelinde zu erwärmen, um sie zu entfärben. Man wäscht sie nach einander mit alkalischem und mit reinem Wasser und trocknet sie im luftleeren Raume über Schwefelsäure.

Der Oenantäther nimmt bei diesem Versuche fast um das Doppelte seines Gewichtes zu, erhält eine Syrupconsistenz, einen angenehmen Geruch, einen bittern und widerlichen Geschmack. Seine Auflöslichkeit in Alkohol nimmt so sehr ab, dass zur Auflösung eines Theiles 15—16 Th. Alkohol von 40° erforderlich sind. Der chlorhaltige Oenantäther ist nicht flüchtig, bei einer nicht sehr hohen Temperatur wird er schwarz, entwickelt Chlorwasserstoffsäure, eine gefärbte Flüssigkeit, welche nicht gleichartig ist, denn ihre Dichtigkeit nimmt zu, je nachdem die Destillation vorrückt, und in der Retorte findet man eine schwarze, stark saure und pechartige Substanz. Ihre Dichtigkeit, mit der des Wassers verglichen, ist gleich 1,2912 bei einer Temperatur von + 16,5°. Die wässerige Kaliauflösung greift den chlorhaltigen Oenantäther langsam an, aber nach Verlauf einiger Tage ist die Auflösung vollständig. Giesst man eine Säure in die Auflösung, so trübt sich die Flüssigkeit, und nach einigen Minuten findet man auf dem Boden des Recipienten ein sehr flüssiges Oel, das ein wenig gefärbt und sauer, nicht flüchtig und in den kohlensauren Alkalien unter Entwickelung von Kohlensäure etwas löslich ist. Ich werde von diesem Oele sprechen, wenn ich die Zusammensetzung des chlorhaltigen Oenantäthers angegeben habe.

Wenn man nach Abscheidung des so eben beschriebenen sauren Oeles die Flüssigkeit auf dieselbe Weise behandelt, wie man den durch Kali zersetzten chlorhaltigen Campheräther behandelt hat, so erkennt man leicht, dass die Producte der Zersetzung durch die Alkalien Chlor, Essigsäure und saures Oel sind.

I. 0,561 Gr. chlorhaltiger Oenantäther gaben 0,762 Kohlensäure und 0,271 Wasser.

II. 0,994 Gr. Substanz gaben 1,960 Chlorsilber.

III. 1,058 Substanz gaben 1,446 Kohlensäure und 0,500 Wasser.

IV. 0,373 Gr. Substanz gaben 1,716 Chlorsilber.

| | I. | II. | III. | IV. |
|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 37,55 | — | 36,84 | — |
| Wasserstoff | 5,36 | — | 5,24 | — |
| Chlor | — | 48,64 | — | 48,49. |

Berechnet man diese Zahlen nach Atomen, so erhält man:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 18 At. | Kohlenstoff | 1375,86 | 37,88 |
| 28 - | Wasserstoff | 184,72 | 5,08 |
| 8 - | Chlor | 1770,95 | 48,76 |
| 3 - | Sauerstoff | 300,00 | 8,28 |
| | | 3631,53 | 100,00. |

Die empirische Zusammensetzung des Oenanthäthers ist:

18 Kohlenstoff,
36 Wasserstoff,
3 Sauerstoff.

Der Unterschied besteht also in 8 At. Wasserstoff weniger und in 8 At. Chlor mehr.

Es ist nicht möglich, eine Folgerung aus diesen Thatsachen zu ziehen, ehe man die Natur des sauren Oeles kennt.

Das durch die Säuren der Kaliauflösung von dem chlorhaltigen Oenanthäther abgeschiedene Oel kann fast vollständig entfärbt werden, wenn man die weingeistige Auflösung des aus der Verbindung des sauren Oeles mit kohlensaurem Natron entstehenden Salzes vermittelst thierischer Kohle reinigt. Sobald das Oel aus dem Natronsalze gefällt ist, braucht man es nur mehrere Male mit kochendem destillirtem Wasser zu waschen und es im luftleeren Raume über concentrirter Schwefelsäure zu trocknen. Auf diese Weise bereitet, ist das Oel fast farblos und geruchlos, hat einen unangenehmen Geschmack und eine saure Reaction, ist sehr flüssig, zersetzt sich, ehe es in's Kochen kommt, und bildet mit den alkalischen und metallischen Basen Salze.

Vermittelst Kupferoxydes und Aetzkalkes analysirt, gab es folgende Resultate:

I. 0,310 Gr. gaben 0,492 Kohlensäure, 0,177 Wasser.
II. 0,452 Gr. gaben 0,726 Kohlensäure und 0,262 Wasser.
III. 0,551 Gr. gaben 0,877 Kohlensäure und 0,326 Wasser.
IV. 0,591 Gr. gaben 1,395 Chlorsilber.
V. 0,612 Gr. gaben 0,893 Chlorsilber.
VI. 0,641 Gr. gaben 0,943 Chlorsilber.

| | I. | II. | III. | IV. | V. | VI. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 43,88 | 44,41 | 44,01 | — | — | — |
| Wasserstoff | 6,33 | 6,41 | 6,56 | — | — | — |
| Chlor | — | — | — | 36,18 | 35,99 | 36,29. |

Diese Zahlen geben folgende Resultate in Atomen:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 14 At. | Kohlenstoff | 1070,118 | 44,45 |
| 24 - | Wasserstoff | 149,755 | 6,22 |
| 4 - | Chlor | 885,300 | 36,87 |
| 3 - | Sauerstoff | 300,000 | 12,46 |
| | | 2405,173 | 100,00. |

Wenn man bei der wasserhaltigen Oenanthsäure an die Stelle von 4 Wasserstoff 4 Chlor setzt, so hat man genau die Zusammensetzung des so eben analysirten Oeles.

$$C_{14}\,H_{28}\,O_3$$
$$-\quad H_4 \quad + Cl_4$$
$$\overline{C_{14}\,H_{24}\,O_3 \quad Cl_4.}$$

Da wir nun aber gesehen haben, dass die Producte der Zersetzung des chlorhaltigen Oenanthäthers Chlor, Essigsäure und dieses Oel sind, welches die Oenanthsäure darstellt, so ist es ganz einfach, die stärkere Substitution bei dem Oenanthäther als bei dem Campheräther und Schwefeläther zu erklären, wenn man bedenkt, dass sie die Basis und die Säure trifft.

Es scheint mir, dass die chlorhaltige Oenanthsäure Chlorönanthsäure heissen muss.

Ich habe mehrere Versuche angestellt, um Chlorönanthverbindungen zu analysiren; ich fand aber, dass alle diese Salze sich beim Waschen zersetzen. Wenigstens begegnete mir dieses bei den Salzen, deren Basen Silber und Kupfer waren.

Zufolge dieser Versuche scheint mir die Formel für den chlorhaltigen Oenanthäther folgende zu sein:

$$C_{14}\,H_{22}\,O_2\,Cl_4 + C_4\,H_6\,O\,Cl_4.$$

*Essigäther.*

Die Wirkung des Chlors auf den Essigäther ist sehr energisch. Der Aether erhitzt sich beträchtlich, so dass man die Flüssigkeit erkälten muss, damit sie nicht in's Kochen komme. Einige Zeit hindurch wird das Chlor völlig absorbirt, ohne Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure. Wenn das Chlor nicht mehr absorbirt wird, so zeigen sich Dämpfe von Chlorwasserstoffsäure, und allmählig erfolgt eine sehr beträchtliche Ent-

ickelung derselben. Giebt man dem Apparate die Einrichtung, ass man in einem Recipienten die Producte sammeln kann, elche durch den Strom von Chlorgas und Chlorwasserstoffgas it fortgerissen wurden, so bemerkt man leicht den Clorwasserstoffäther. Es ist auch leicht, die Bildung des Essigäthers arzuthun. Denn, wenn man, ehe die Wirkung des Chlors orgerückt ist, in die Flüssigkeit Aetzkalk bringt und destilrt, so erhält man als Rückstand viel essigsauren Kalk, mit hlorcalcium gemengt.

Wenn kein Anzeichen von Wirkung mehr stattfindet und le Entwickelung der Chlorwasserstoffsäure sehr nachgelassen at, so destillirt man bei einer bis zu dem Puncte gesteigerten Värme, wo sich die Masse zu färben anfängt. Diess findet wa bei 110° statt. Der flüssige Rückstand ist durchsichtig, uer, rauchend. Wenn man ihn in Wasser giesst, so verhwindet er grossentheils, und was übrig bleibt, würde zuletzt ich verschwinden, wenn man es mehrere Tage mit dieser lüssigkeit zusammenliesse. Das Wasser, welches zur Auflöing dieser letzteren Substanz gedient hätte, würde nur Essäure und Chlorwasserstoffsäure enthalten. Eine wässerige aliauflösung greift sie nicht sogleich an; aber eine weingeige Auflösung sogleich, unter Bildung von Chlorkalium id essigsaurem Kali. Diese Substanz, gehörig gewaschen id im luftleeren Raume über Schwefelsäure und gebrann- Kalke getrocknet, ist neutral. Sie besitzt einen geigen Essiggeruch und einen die Kehle reizenden Pfeffergehmack. Bis + 110° erhitzt, fängt sie an sich zu färben und impfe von Chlorwasserstoffsäure zu verbreiten. Ihre Dichkeit ist 1,301 bei + 12° C.

Folgende Analysen wurden mit 2 besonders und zu verhiedenen Zeitpuncten des Waschens bereiteten Proben angestellt.

I. 0,565 Gr. Substanz, welche 24 Stunden in dem Wasr geblieben waren, gaben 0,625 Kohlensäure und 0,205 Wasser.

II. 0,630 Gr. von derselben Substanz gaben 0,703 Kohnsäure und 0,223 Wasser.

III. 0,527 Gr. von derselben Substanz gaben 0,955 hlorsilber.

IV. 0,702 Gr. Substanz, welche 42 Stunden im Wasser blieben waren, gaben 0,780 Kohlensäure und 0,254 Wasser.

V. 0,422 Gr. von derselben Substanz gaben 0,770 Chlorsilber.

| | I. | II. | III. | IV. | V. |
|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 30,58 | 30,85 | — | 30,72 | — |
| Wasserstoff | 4,02 | 3,92 | — | 4,01 | — |
| Chlor | — | — | 44,70 | — | 45,00. |

Und in Atomen:

| | | |
|---|---|---|
| 8 At. Kohlenstoff | 612,15 | 31,03 |
| 12 - Wasserstoff | 74,87 | 3,80 |
| 4 - Chlor | 885,30 | 44,88 |
| 4 - Sauerstoff | 400,00 | 20,29 |
| | 1972,32 | 100,00. |

Da die Wirkung des Kali's auf den chlorhaltigen Essigäther sehr bestimmt ist, so glaube ich, dass man ihn auf folgende Formel bringen kann;

$$C_4 H_6 O_3, C_4 H_6 O Cl_4.$$

*Ameisenäther.*

Der Ameisenäther, einem Strome trocknen Chlorgases bei gewöhnlicher Temperatur ausgesetzt, entwickelt erst nach einer ungefähr zweistündigen Wirkung eine ziemlich merkliche Menge von Chlorwasserstoffsäure. Während der ganzen Zeit des Versuches bleibt die Temperatur, ungeachtet die Chlorwasserstoffsäure sich stromweise entwickelt, auf ihrem Normalstande. In den ersten Zeitpuncten des Versuches findet die Bildung von Chlorwasserstoffäther statt. Ameisensäure wird gleichfalls in Freiheit gesetzt. Wenn die Wirkung nachzulassen anfängt, muss die Temperatur etwas erhöht werden. Nach 36 — 40 Stunden (bei 100 Gr. Substanz) findet keine Wirkung mehr statt. Es wird langsam destillirt, ohne + 90° zu übersteigen. Treibt man die Temperatur bis + 105°, so findet Zersetzung statt und die Substanz wird braun. Wenn der Rückstand in der Retorte in Wasser gebracht wird, so nimmt er beträchtlich an Volumen ab. Dessenungeachtet bleibt ein Theil zurück, auf den das Wasser nur eine sehr schwache Wirkung ausübt. Nach mehrtägigem Zusammensein mit Wasser bringt man den Rückstand in den luftleeren Raum über Kalk und Schwefelsäure. Man erhält auf diese Weise eine durchsichtige, schwach sauer reagirende Flüssigkeit, die einen aromatischen Geruch und einen bittern Geschmack besitzt. Sie ist in Alkohol und Aether löslich und lässt sich sehr langsam durch Wasser zersetzen.

ır Siedepunct lässt sich nicht bestimmen; denn sie wird wie le anderen chlorhaltigen Aetherarten zersetzt, ehe noch das ieden beginnt. Eine wässerige Kaliauflösung greift den chlor-altigen Ameisenäther leicht an und erzeugt Chlorkalium, es-gsaures und ameisensaures Kali. Seine Dichtigkeit ist 1,261 ei 16° C.

Folgende Resultate wurden bei der Analyse des chlorhal-igen Ameisenäthers erhalten:

I. 0,356 Gr. Substanz gaben 0,675 Chlorsilber.

II. 0,611 Gr. gaben 0,528 Kohlensäure.

III. 0,789 Gr. gaben 0,686 Kohlensäure und 0,205 Wasser.

IV. 0,473 gaben 0,896 Chlorsilber.

| | I. | II. | III. | IV. |
|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | — | 23,89 | 24,04 | — |
| Wasserstoff | — | — | 2,88 | — |
| Chlor | 46,77 | — | — | 46,73. |

In Atomen:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 6 At. | Kohlenstoff | 458,622 | 24,21 |
| 8 - | Wasserstoff | 49,918 | 2,63 |
| 4 - | Chlor | 885,300 | 46,74 |
| 4 - | Sauerstoff | 400,000 | 26,42 |
| | | 1793,840 | 100,00. |

Diess lässt sich auf die gewöhnliche Formel bringen:

$$C_2H_2O_3, C_4H_6Cl_4O.$$

*Chlorbrenzschleimäther.*

Schon vor 2 Jahren gab ich die Art an, wie das Chlor ıf den Brenzschleimäther wirkt, und ich will nur erinnern, ıss das Chlor sich mit der Säure verbindet ohne Substitution ıd ohne die Basis anzugreifen. Zwei Gründe bestimmten mich, ıf denselben Gegenstand zurückzukommen. Erstens wünschte ich ich darüber in Gewissheit zu setzen, ob der Chlorbrenzschleimäther inen Wasserstoff gegen Chlor bei der längeren Wirkung dieses örpers austauschen würde, wie die anderen Aetherarten. Der reite Grund war die Meinung von Berzelius, welcher ver-ıthete, dass der Brenzschleimäther, indem er sich mit 8 At. ılor verbindet, sich in Brenztraubenäther und in Chlorkohlen-ff (*chloride carbonique*) umwandelt.

Ich liess in der Kälte trocknes Chlorgas in 15 Gr. Brenz-ıleimäther 10 Stunden lang streichen, ohne etwas zu bemer-

V. 0,422 Gr. von derselben Substanz gaber

| | I. | II. | III. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 30,58 | 30,85 | — |
| Wasserstoff | 4,02 | 3,92 | — |
| Chlor | — | — | 44,70 |

Und in Atomen:

| | | |
|---|---|---|
| 8 At. | Kohlenstoff | 612 |
| 12 - | Wasserstoff | 7 |
| 4 - | Chlor | 8 |
| 4 - | Sauerstoff | 4 |

Da die Wirkung des Kali

äther sehr bestimmt ist, so gl

gende Formel bringen kann:

$C_4 H_6 O$

Der Ameisenäther,

gewöhnlicher Tempera

ner ungefähr zweistü

Menge von Chlorw

des Versuches bleib

serstoffsäure sich s

In den ersten Zeit

Chlorwasserstoffsä

Freiheit gesetzt.

muss die Tem

Stunden (bei

Es wird lang

man die Te

die Substan

in Wasse

men ab.

das

mehr

stand

M

r

Erschei-

bindung

rkte

sse,

Umfang

Raume ge-

die Substanz

nzschleimäthers. Ich

selben, um zu sehen, ob

45 Chlorsilber, was 48,46 p.C.

rbrenzschleimäther enthält 50 p.C.

ch die Brenzschleimsäure nur mit 8 At.

und ich trage kein Bedenken, den Ver-

nach einer längern Wirkung erleidet,

betrachten. Nach meiner Meinung wird

äther, jemehr er durch Chlor und

griffen wird, immer mehr verändert.

entwickelt sich als Chlorwasserstoffgas, die

Zersetzung bleiben mit unverändertem Ä-

sie verbergen die wirkliche Zusammensetz-

einen Beweis durch folgenden Versuch geben.

C. Chlor enthaltende Substanz wurde von Neuem

Chlors in der Wärme mehrere Tage unter-

eine langsame Entwickelung von Chlorwas-

statt, so wie eine vorschreitende Färbung der

dem Waschen und Trocknen im luftleeren Raume

...s 0,483 Gr. Substanz 0,810 Gr. Chlorsilber oder
...gaben.

...mnach, dass der Chlorbrenzschleimäther
...n Aetherarten gestellt werden muss,
...ht angreifen lassen. Dergleichen
...nzcitronenäther u. s. w.

...orbrenzschleimäther über-
... Ich concentrirte die
..., bis sie schwach sauer
...inen gelblichen körnigen
...leinen Menge einer schwar-
...öslichen Substanz gemengt war,
... abgeschieden werden konnte. Ich
...ostanz von dem gelben körnigen Nie-
... Alkohol ab, welcher die gelbe Substanz
... von der schwarzen Substanz auflöste. Ich
...eingeistige Auflösung bis zur Trockne ab. Der
...er Abdampfung war etwas gefärbt. Mit einer Auf-
...n kohlensaurem Natron zusammengebracht, löst er sich
...Aufbrausen auf. Ich trocknete und behandelte mit Al-
...ol, welcher nach dem Abdampfen eine amorphe Masse liess.
...iese Masse, in Wasser aufgelöst und bei einer Temperatur
...on ungefähr + 50° abgedampft, gab krystallinische Anhäu-
...ungen, welche ein kugelförmiges Aussehen hatten, aber, unter
...em Mikroskope untersucht, Gruppen von sehr feinen Nadeln
...eigten, die an einem ihrer Enden in einem gemeinschaftlichen
...ittelpunct vereinigt sind. Dieses Salz ist in Wasser und Alkohol
...öslich. Lässt man es mehrere Male krystallisiren, so giebt es
...it salpetersaurem Silberoxyd einen in Salpetersäure löslichen
...iederschlag. Auf einem Platinbleche verbrannt, lässt es einen
...ückstand von Chlornatrium.

Ich bedaure, nicht genug von diesem Salze erhalten zu
...aben, um die Natur seiner Säure untersuchen zu können. Ich
...laube aber behaupten zu können, dass es nicht Brenztrau-
...ensäure ist.

Wenn andere Chemiker mir nicht zuvorkommen, so will
...ch später eine genauere Untersuchung des Chlorbrenzschleim-
...thers anstellen.

ken, was eine Wirkung anzeigte, ausgen...
nungen, welche die gewöhnliche schon ... bei einer Tem-
des Chlors begleiten. Bei Steigerung ... ...kung findet eine
ich eine geringe Entwickelung von ... Chlorwasserstoff-
die Flüssigkeit färbte sich auch ... angegebenen Ver-
setzung. Dessenungeachtet fuhr ... Wirkung mehr, so
lassen, wobei ich alle Vorsi... ...s ihre Temperatur
peratur nicht den zur Ent... schwarz, unge-
forderlichen Grad überste... Flüssigkeit wird
mit sehr schwach alk... ...nengebracht. Sie
wasserstoffsäure un... ...u lassen; denn so-
Wärme nicht wi... ... sich und verbreitet reich-
welche etwas ... ...stoffsäure. Alles, was zwischen
beträchtlich a... ...estillirt ist, wird einige Tage im luft-
trocknet. ... ...ebrannten Kalk gebracht. Die Tempera-
alle Char... ...ssigkeit in's Sieden kommt, ist 188—190°,
bestim... ... aber sogleich wegen der Producte ihrer
sie dar... ... Flüssigkeit ist etwas rauchend, farblos, hat
... ... Geruch, welcher dem des Chlorbenzoyls nahe
... ... Papier, in diese Flüssigkeit getaucht, än-
... ... nicht; sobald man es aber der Luft aussetzt,
... ...eich roth wegen des Einflusses, den die Feuchtig-
... ihre Dichtigkeit, mit der des Wassers verglichen,
... 10,8° C. Mit Wasser zusammengebracht wandelt
... ... einigen Stunden in Benzoësäure, Essigsäure und
... ...stoffsäure um.

... ...0 Substanz gaben 0,851 Chlorsilber.

... Substanz gaben 0,890 Kohlensäure und 0,172 Wasser.

II. 0,502 Substanz von einer neuen Bereitung gaben
... Chlorsilber.

...0 gaben 0,985 Kohlensäure und 0,197 Wasser.

III. 0,493 gaben 0,787 Kohlensäure und 0,152 Wasser.

0,388 gaben 0,665 Chlorsilber.

| | I. | II. | III. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 44,00 | 43,80 | 44,34 |
| Wasserstoff | 3,41 | 3,49 | 3,42 |
| Chlor | 42,81 | 42,41 | 42,28. |

In Ato...

| | | | |
|---|---|---|---|
| 18 At. | Kohlenstoff | 1375,866 | 44,33 |
| 16 - | Wasserstoff | 99,836 | 3,21 |
| 3 - | Sauerstoff | 300,000 | 9,68 |
| 6 - | Chlor | 1327,950 | 42,78 |
| | | 3103,652 | 100,00. |

Diess kann 1 At. Chlorbenzoyl und 1 At. chlorhaltigen Aether darstellen.

$$C_{14}H_{10}O_2Cl_2 + C_4H_6OCl_4.$$

Ehe ich aber die Constitution dieses Körpers erörtere, muss ich den Rückstand in der Retorte untersuchen, der bei der Temperatur von + 190° nicht überdestillirte. Die in der Retorte zurückbleibende Substanz ist sehr gefärbt. Setzt man die Destillation fort, so bemerkt man, dass sie bei + 193° in's Sieden kommt und sich ziemlich lange dabei erhält, um fast bis zur Hälfte überzudestilliren. Sobald das Thermometer + 195° übersteigt, muss man aufhören. Die erhaltene Flüssigkeit wird gereinigt, indem man sie mehrere Male destillirt und die ersten und letzten Portionen bei Seite setzt. Wenn sie bei 194° in's Sieden kommt und völlig überdestillirt, ohne die Temperatur von + 195° zu übersteigen, so ist die Flüssigkeit so sehr als möglich rein. Diese Flüssigkeit hat ohne Ausnahme alle Charaktere des Chlorbenzoyls: Geruch, Dichtigkeit, die Art der Reaction beim Zusammentreffen mit Wasser und die Elementarzusammensetzung. Ich will nicht den Siedepunct vergleichen, denn ich kenne den des Chlorbenzoyls des von Liebig und Wöhler entdeckten nicht.

Der Rückstand, aus dem das Chlorbenzoyl abgeschieden wurde und der erst gegen + 200° in's Sieden kommen kann, ist ein grossentheils aus Benzoësäure, Benzoëäther und einer schwarzen, flüssigen und sauren Substanz nebst etwas Chlorbenzoyl zusammengesetztes Gemenge.

Ich werde mich jetzt bemühen, auf die Art, welche ich für die wahrscheinlichste halte, die Erscheinungen zu erklären, welche die Verbindung des Benzoëäthers mit dem Chlor begleiten.

Anfangs bieten die Bildung des Chlorwasserstoffäthers während des Versuches und die freie Benzoësäure, welche man in dem Rückstande der Destillation des chlorhaltigen Benzoëäthers findet, keine Schwierigkeiten bei ihrer Erklärung dar. Die Chlorwasserstoffsäure greift im Entstehungsmomente den Ben-

[illegible] an, bildet Chlorwasserstoffäther und Wasser, welches sich mit der frei gewordenen Benzoësäure verbindet.

$$C_{14}H_{10}O_3, C_4H_{10}O + H_2Cl_2 = C_{14}H_{10}O_3, H_2O + C_4H_{10}Cl_2.$$

Die Bildung des Körpers, welcher vor + 190° destillirt und 6 At. Chlor enthält, lässt sich durch die Annahme erklären, dass die Säure des Benzoëäthers gleichzeitig mit der Basis angegriffen wird.

Die Art, wie sich diese Zusammensetzung verhält, wenn sie mit Wasser zusammengebracht wird, lässt mich glauben, dass sie $C_8H_6OCl_4$ enthält, welche bekanntlich vermittelst der Wirkung des Wassers $C_8H_6O_3$, Essigsäure giebt. Es ist daher ganz einfach, diese Zusammensetzung als eine Verbindung von Chlorbenzoyl und chlorhaltigem Aether zu betrachten, deren Bildung sich auf folgende Formel bringen lässt:

$$C_{14}H_{10}O_3, C_4H_{10}O + Cl_8 = C_{14}H_{10}O_2Cl_2, C_4H_6OCl_4 + H_2Cl_2 + H_2O.$$

Oder 4 Wasserstoff der Basis, ersetzt durch 4 Chlor, würden 2 Chlorwasserstoffsäure erzeugen, von der 1 auf die Benzoësäure des Aethers wirken und Chlorbenzoyl und frei werdendes Wasser bilden würde. Da man aber unter den Producten der Verbindung des Benzoëäthers mit Chlor kein Wasser bemerkt, so ist es möglich, dass dasselbe eine zersetzende Wirkung auf die doppelte Zusammensetzung ausübt, indem es dieselbe zum Theil in Essigsäure und Benzoësäure umwandelt, die beide durch das Chlor modificirt, oder auf den Normalzustand zurückgeführt, einen Theil des erwähnten schwarzen Rückstandes ausmachten.

Hinsichtlich dessen, was sich auf die Bildung des Chlorbenzoyls bezieht, so fragt sich, ob es nicht möglich sei, dass die Chlorwasserstoffsäure, indem sie den Benzoëäther zersetzt, um Chlorwasserstoffäther zu bilden, und indem sie wasserfreie und im Entstehungsmomente befindliche Benzoësäure vorfindet, dieselbe angreife, indem sie Chlorbenzoyl und Wasser erzeugt, welches letztere auch auf den Körper mit 6 At. Chlor wirken würde. In diesem Falle würde die freie Benzoësäure von der Zersetzung der doppelten Zusammensetzung mit 6 At. Chlor herrühren, und sie wäre nicht das Resultat von der Bildung des Chlorwasserstoffäthers.

Die Erzeugung des Chlorbenzoyls liesse sich auf folgende Formel bringen:

$$By, OC_4H_{10}O + H_2Cl_2 = By, Cl_2 + C_4H_{20}Cl_2 + 2H_2O.$$

Ich füge noch bei, dass ich allen diesen Erklärungen keine Wichtigkeit beilege; denn man muss sich so sehr als möglich bemühen, die Thatsachen, welche man beobachtet, zu erklären, aber ohne zu vergessen, dass jenseits der Versuche alles zweifelhaft und ungewiss ist.

---

Wir wollen jetzt zur Untersuchung einiger zusammengesetzten Methylenäther übergehen, um uns davon in Gewissheit zu setzen, ob die unbestreitbare Analogie, welche zwischen Alkohol und Holzgeist besteht, sich unter dem Einflusse des Chlors erhält.

*Wirkung des Chlors auf einige Salze mit Methylenäther als Basis.*

Wenig Worte reichen hin, um Rechenschaft von den Versuchen abzulegen, welche ich mit Methylenäther angestellt habe. Ich hatte einen Apparat dergestalt eingerichtet, dass die beiden Gase, Chlor und Methylenäther, ganz trocken und rein in einer geraden Röhre zusammentrafen, die man erwärmen konnte. Ein Ende der Röhre ging in einen kalt gehaltenen Recipienten, um die flüssigen Producte, wenn sich deren bildeten, zu sammeln. Kaum hatte der Versuch begonnen, als die Dämpfe der Chlorwasserstoffsäure den Anfang der Wirkung ankündigten. Aber nach Verlauf einiger Minuten fand eine Detonation statt, wodurch der Apparat zersprengt wurde. Ich stellte den Versuch zum zweiten Male nach demselben Verfahren an, und es fand gleichfalls eine Explosion statt.

*Essigsaures Methylen.*

Die Wirkung des Chlors auf das essigsaure Methylen ist schon von Laurent untersucht worden. Es gelang diesem Gelehrten, das essigsaure Methylen in einen Körper umzuwandeln, den er Chloryl nennt, dessen Zusammensetzung $C_6 H_6 O_4 Cl_6$ ist. Dieser Körper lässt bei seiner Behandlung mit Kali einen andern Körper frei, welcher aus $C_2 H_2 Cl_2$ besteht. Ob ich gleich das Chlor auf das essigsaure Methylen sehr lange wir-

zoëäther an, bildet Chlorwasserstoffäther ... -halten,
sich mit der frei gewordenen Benzoësäure
$C_{14}H_{10}O_3, C_4H_{10}O + H_2Cl_2 = C_{14}H_{1}$

Die Bildung des Körpers, welche
und 6 At. Chlor enthält, lässt sich du
ren, dass die Säure des Benzoëäthers
angegriffen wird.

Die Art, wie sich diese Zusa
sie mit Wasser zusammengebracht
dass sie $C_8H_6OCl_4$ enthält, welc
Wirkung des Wassers $C_8H_6O_3$.
her ganz einfach, diese Zusamm
von Chlorbenzoyl und chlorhalti
ren Bildung sich auf folgende ... -thy-

$C_{14}H_{10}O_3, C_4H_{10}O + Cl_8$ ... sich und
$+ H_2$ ... -virt. Nach

Oder 4 Wasserstoff de ... -as Chlor wurde
den 2 Chlorwasserstoffsäure ... -ie nach und nach
säure des Aethers wirken ... -trächtliche Entwik-
des Wasser bilden würde ... viel Essigsäure wurde
der Verbindung des Be ... -et der hohen Temperatur,
merkt, so ist es mögli ... stattfand, so wurde bis zur
kung auf die doppelte ... -t, dessen Temperatur + 14
selbe zum Theil in E ... -ie mit einer verdünnten Kalilö-
beide durch das Chlo ... -her mit Wasser, worin er so lange
zurückgeführt, eine ... -etzung constant geworden war. Kurz,
standes ausmachten. ... -erfahren, welches mir zur Reinigung
... chlorhaltigen Essigäthers u. s. w.

Hinsichtlich d ... trocknete ich ihn im luftleeren Raume
benzoyls bezieht, ... -nd Kalk.
die Chlorwasser ... essigsaure Methylen ist durchsichtig, farb-
um Chlorwasser ... -ner gelben Flamme, deren Basis grün ist.
und im Entsteh ... verglichen mit der des Wassers, ist 1,2.
dieselbe angreif ... einen reizenden Essiggeruch, einen anfangs
welches letzte ... -en, nachher sehr brennenden Geschmack.
würde. In d ... zwischen + 145 und + 148°, aber bei 1
Zersetzung ... zu färben und Dämpfe zu verbreiten. Beim Zu-
herrühren, ... mit Wasser zersetzt es sich langsam in Ameis-
des Chlorwa ... -orwasserstoffsäure. Eine concen-

Wasser greift es leicht an und zersetzt
...oducte giebt wie das Wasser. Greift
...n Kaliauflösung an, so findet eine
...on statt. In allen Fällen ver-
... Methylen völlig. Man
flüchtigen Substanz,
...sigsaure Methylen
...ser flüchtigen Sub-
Destillation, welches
...nthält und folglich weit
...so findet eine solche Ent-
statt, dass man sich bei
...ugenkrankheit zuziehen kann.
0,460 Kohlensäure und 0,136

... Chlorsilber.
...,441 Kohlensäure und 0,129 Wasser.
0,792 Chlorsilber.
... 0,614 Kohlensäure.
...ben 0,758 Chlorsilber.

| | II. | III. | IV. | V. | VI. |
|---|---|---|---|---|---|
| ...45 | — | 25,83 | — | 25,64 | — |
| 3,13 | — | 3,03 | — | — | — |
| — | 48,02 | — | 48,12 | — | 48,57. |

| | | |
|---|---|---|
| 6 At. Kohlenstoff | 458,622 | 25,58 |
| 8 - Wasserstoff | 49,918 | 2,78 |
| 4 - Chlor | 885,300 | 49,33 |
| 4 - Sauerstoff | 400,000 | 22,31 |
| | 1793,840 | 100,00. |

Die Wirkung des Wassers und der Alkalien auf diese ...ubstanz gestattet, sie auf folgende Formel zu bringen:

$$C_4 H_6 O_3, C_2 H_2 O Cl_4.$$

Die Analogie zwischen dem chlorhaltigen essigsauren Me...ylen und den Zusammensetzungen mit chlorhaltigem Aether ...s Basis ist auffallend. Wenn letztere vermittelst der Alkalien ...sigsäure geben, so müssen die entsprechenden Körper mit ...lorhaltigem Methylenäther als Basis vermittelst der Wirkung ...r Alkalien Ameisensäure geben.

Wenn $\left.\begin{matrix} C_4 H_6 O Cl_4 \\ + O_2 - Cl_4 \end{matrix}\right\}$ $C_4 H_6 O_3$ giebt,

ist offenbar, dass

$$\left.\begin{matrix} C_2H_2OCl_4 \\ +O_2-Cl_4 \end{matrix}\right\} C_2H_2O_3 \text{ geben muss.}$$

Uebrigens ist die Analogie zwischen Alkohol und Holzgeist so völlig dargethan, dass Resultate wie diese sich hätten voraussehen lassen.

*Oxalsaures Methylen.*

Das Chlor wirkt auf das oxalsaure Methylen sehr langsam. Da diese Zusammensetzung fest ist, so muss sie in geschmolzenem Zustande erhalten werden, damit das Chlor wirken kann. Liess ich Chlor 15 Tage lang durch $\frac{1}{2}$ Pfund oxalsaures Methylen streichen, so wurde kaum $\frac{1}{2}$ Unze davon dauerhaft flüssig. Das Uebrige wird fest, indem es krystallisirt, ohne ein Anzeichen, dass es angegriffen wurde, zu geben. Daher ist dieser Versuch sehr langwierig und ermüdend und führt nachher auf Resultate, die nur ihrer Sonderbarkeit wegen einer Erwähnung verdienen.

Hat man eine geringe Menge Flüssigkeit erhalten, so muss man sie von Neuem der Wirkung des Chlors unterwerfen, denn diese Flüssigkeit enthält eine Masse von oxalsaurem Methylen aufgelöst. Wirklich erhält man beim Destilliren derselben einen beträchtlichen Rückstand von oxalsaurem Methylen.

Es ist ein Anzeichen, dass die Wirkung des Chlors auf diese Flüssigkeit vorgeschritten ist, wenn man einen Tropfen in Wasser giesst und dieser sich darin unter Aufbrausen völlig auflöst.

Diese chlorhaltige Flüssigkeit ist gelb und rauchend. Man kann sie durch eine geringe Wärme entfärben. Man destillirt ungefähr die Hälfte derselben, indem man die Producte fractionirt. Der Rückstand ist nur ein Gemenge von oxalsaurem Methylen, Oxalsäure und chlorhaltigem oxalsaurem Methylen. Jeder Theil der destillirten Flüssigkeit muss probirt werden, indem man ihn vermittelst Wassers zersetzt. Sobald ein wenig Kohlensäure sich in dem sich entwickelnden Gase befindet, muss das Product als schlecht betrachtet werden. Endlich muss man nur die Bruchtheile aufbewahren, welche nur reines Kohlenoxyd gaben. Aus dem, was ich so eben gesagt habe, begreift man leicht, wie langwierig und schwierig es sein muss, sich eine geringe Menge von dieser Substanz zu verschaffen. Um

ine genauere Vorstellung von den Thatsachen zu geben, will
h erwähnen, dass ich von ½ Pfunde oxalsaurem Methylen
ach Verlauf eines Monats nur einige Grammen Product er-
alten konnte, welche bei ihrer Zersetzung reines Kohlenoxyd
aben.

Man glaube ja nicht, dass zwischen der Kohlensäure und
em Kohlenoxyd, welche sich während der Zersetzung der
bstanz entwickeln, ein gewisses Ableitungsverhältniss besteht.
h fand, dass, während die Menge des Kohlenoxydes immer
eselbe war, die der Kohlensäure sich beträchtlich verminderte,
nachdem die Producte der Destillation weniger flüchtig wur-
n. Uebrigens ist das Maximum des Verhältnisses, welches
h zwischen der Kohlensäure und dem Kohlenoxyde gefunden
be, wie 1 zu 15,5.

Bekanntlich wandelt das Chlor, wenn es auf freie Oxal-
ure wirkt, dieselbe in Kohlensäure um. Es ist daher mehr
s wahrscheinlich, dass die Bildung der Kohlensäure von der
ersetzung einer geringen Menge von chlorhaltiger Oxalsäure
hängt.

Das chlorhaltige oxalsaure Methylen, auf diese Weise be-
itet, ist durchsichtig, flüchtig und erzeugt, in's Wasser ge-
acht, sogleich ein Aufbrausen unter Entwickelung von rei-
m Kohlenoxyd. Stellt man den Versuch in einer geringen
lenge Wasser an, so fällt die Oxalsäure in Krystallen nie-
er, während man im Wasser Chlorwasserstoffsäure findet, ohne
le Spur von Ameisensäure. Der feuchten Luft ausgesetzt,
andelt es sich bald in eine krystallinische Masse von Oxal-
üre um.

Nur durch seine Zersetzung im Wasser kann man sich
ne Vorstellung von der Natur dieses Körpers machen.

Die in die Augen fallenden Erscheinungen zeigen an, dass
as Kohlenoxyd einen Chlorkohlenstoff darstellt, welcher sein
hlor gegen Sauerstoff ausgetauscht haben könnte, und da die Zu-
ammensetzung des erzeugten Kohlenoxydes der des zerstörten
hlorkohlenstoffes entspricht; so geht daraus hervor, dass die-
r Chlorkohlenstoff $C_1 Cl_2$ wäre, was in gewisser Beziehung
it der Verbindung des Chlors mit essigsaurem Methylen, so
ie den Zusammensetzungen, welche Schwefeläther zur Basis

$$\left.\begin{array}{l}C_2H_2OCl_4\\+O_2-Cl_4\end{array}\right\} C_2H_2O_3$$ geben m· 'r wie de

Uebrigens ist die Analogie zwisch 'rsaure geist so völlig dargethan, dass Resultat ·äure voraussehen lassen.

*Oxalsaures Me*

Das Chlor wirkt auf das oxal
Da diese Zusammensetzung fest i
zenem Zustande erhalten werder
Liess ich Chlor 15 Tage lang u
thylen streichen, so wurde k ..ngegeben.
sig. Das Uebrige wird fest ..sammensetzung
Anzeichen, dass es ange ..eaction vermuthen
dieser Versuch sehr lang ..asser erleidet. Ver-
her auf Resultate, die n ..ung durch Wasser unter
wähnung verdienen. ..i Gemenge von chlorhaltigen

Hat man eine ge ..ure und Chlorwasserstoffsäure ist
man sie von Neuem ..a ist. Diese beiden Säuren stehen
diese Flüssigkeit ..Atom zu Atom.
aufgelöst. Wirkl ..i einer Analyse angeben, die vermit-
nen beträchtliche ..r Probe angestellt wurde, welche nicht

Es ist ein ..Kohlensäure gab und die sich völlig in
diese Flüssigk ..einen öligen Rückstand zu lassen.
in Wasser gi
lig auflöst. ..h vorgenommener Correction, 64 Cubikcent.

Diese e ..10 Gr.
kann sie d ..h Glühen des oxalsauren Kalkes erhalten,
ungefähr
nirt. De ..ht:

| | |
|---|---|
| thylen ..stoff | 0,735 |
| der .. | 0,122 |
| dem ..freier Oxalsäure | 0,330 |
| K.. ..stoff, Wasserstoff, Verlust | 0,063 |
| d | 0,850. |

..nach der Berechnung verhältnissmässig genug ..freie Oxalsäure, Sauerstoff und Wasserstoff an- ..mit dem ganzen Kohlenstoffe chlorhaltiges oxal- ..zu geben, so ist das, was übrig bleibt, zu-

in dem Verhältnisse von 1 At. Chlorwas-
Oxalsäure, angenommen, dass es 1 At.
sich jetzt erinnern, dass im All-
n Aetherarten bei ihrer Be-
haltigen Zustande in Frei-

mit 2 Proben die-
ser Hinsicht ana-
alsäure, welche nicht
nstoffe in Verbindung
altnisse von Aequivalent
aube, dass es möglich sei,
saure Methylen von der dop-
welche ihr beigemengt ist. Dazu
ngen Substanz erforderlich, zu deren
ate nöthig sein würden.
cht auf eine directe und bestimmte Weise
ss das durch das chlorhaltige oxalsaure Me-
m Zusammentreffen mit Wasser erhaltene Koh-
der Zersetzung eines entsprechenden Chlorkohlen-
ührt, so scheint es doch, dass man ihm keinen an-
sprung beilegen kann.
ch stütze mich dabei auf den Umstand, dass, selbst wenn
gleichzeitige Entwickelung von Kohlenstoff und Kohlen-
säure stattfindet, letztere in einem so geringen Verhältnisse zum
Kohlenoxyd steht, dass man ihre Entwickelung nicht der Zer-
setzung der Oxalsäure beimessen kann.

*Benzoësaures Methylen.*

Das benzoësaure Methylen absorbirt anfangs das Chlor, ohne ein Anzeichen von Reaction zu geben. Wenn das Chlor nicht mehr absorbirt wird, so erhitzt man es fast bis zum Sieden. Es findet Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure statt, die mit ein wenig chlorwasserstoffsaurem Methylen gemengt ist, welches sich an seinem Geschmake und seiner Art zu verbrennen erkennen lässt. Findet ungeachtet einer Temperatur von + 180° keine Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure mehr statt, so destillirt man die Flüssigkeit, in welche man eine Thermometerkugel getaucht hat. Die Temperatur steigt allmählig bis

194°, auf welchem Puncte sie während der Destillation fast der ganzen Masse stehen bleibt. Geht man daher von der anfänglichen Temperatur ab und steigt bis + 194°, so geht nur sehr wenig Substanz auf mehrere Unzen über. Von + 194 bis 195° gehen ungefähr 3 Viertel der Masse über. Ueber 195° muss man mit der Destillation aufhören, denn der Rückstand ist alsdann schwarz, dick, und das, was übergeht, ist sehr gefärbt. Der Rückstand schien mir ein Gemenge von benzoësaurem Methylen und wahrscheinlich chlorhaltigem benzoësaurem Methylen zu sein, nach der grossen Menge Ameisensäure zu schliessen, die man bei Behandlung dieses Rückstandes mit Kali, salpetersaurem Silberoxyd u. s. w. daraus erhält.

Das unter + 194° destillirte Product ist nicht sehr beträchtlich, hat keinen bestimmten Siedepunct und giebt bei seiner Zersetzung vermittelst Kali's Benzoësäure, Chlorkalium und Ameisensäure. Das zwischen + 194 und 195° destillirte Product gab bei seiner Behandlung mit Kali Spuren von Ameisensäure und liess beim Destilliren einen schwarzen und rauchenden Rückstand. Um es zu reinigen, wurde es so oft destillirt, als es einen Rückstand liess und sich während der Destillation färbte. Nach 5 Destillationen erhielt ich eine farblose durchsichtige Flüssigkeit, die zwischen + 194 und 195° siedet, ohne Veränderung und ohne Rückstand überdestillirt. Dieser Körper hat alle chemischen und physikalischen Charaktere des Chlorbenzoyls. Folgendes ist seine Analyse, die seine Identität ausser allen Zweifel stellt:

1,104 Gr. Substanz gaben 1,107 Gr. Chlorsilber.

0,601 Gr. Substanz gaben 1,301 Gr. Kohlensäure, 0,199 Gr. Wasser.

| | Gef. | | | Ber. |
|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 59,85 | $C_{14}$ | 1070,18 | 60,02 |
| Wasserstoff | 3,67 | $H_{10}$ | 62,50 | 3,51 |
| Chlor | 24,73 | $Cl_2$ | 452,64 | 24,92 |
| Sauerstoff | 11,75 | $O_2$ | 200,00 | 11,55 |
| | 100,00 | | 1775,32 | 100,00. |

Diese Zusammensetzung ist dieselbe wie die des Chlorbenzoyls.

Erinnert man sich an das, was bei der Wirkung des Chlors auf Benzoëäther vorging, so ist die grosse Analogie auffallend, welche zwischen diesen beiden Versuchen besteht. Zwar habe ich nicht einen Körper isolirt, analog dem, welchen ich bei

dem chlorhaltigen Benzoëäther isoliren konnte, nämlich eine Verbindung aus Chlorbenzoyl und chlorhaltigem Methylenäther. Denkt man aber an die Entwickelung von chlorwasserstoffsaurem Methylen, an die Bildung von Ameisensäure durch die Wirkung des Kali's auf das letztere Product und auf den Rückstand der Destillation des chlorhaltigen benzoësauren Methylens; denkt man endlich an die Natur des Rückstandes, der grösstentheils aus Benzoësäure und einer veränderten Substanz besteht, so ist man genöthigt, es als eine genaue Wiederholung von allen dem anzusehen, was wir bei dem Benzoëäther gefunden haben. Es ist möglich, dass die doppelte Verbindung von Chlorbenzoyl und chlorhaltigem Methylenäther sich nicht gebildet hat. Es ist auch möglich, dass sie sich gebildet hat, dass sie aber zerstört wurde oder mir entgangen ist.

Da die Hypothesen, die ich über die Erscheinungen, welche die Wirkung des Chlors auf den Benzoëäther begleiten, aufgestellt habe, gleichfalls auf die Erscheinungen anwendbar sind, welche die Wirkung desselben Körpers auf das benzoësaure Methylen begleiten, so glaube ich nicht nöthig zu haben, sie zu wiederholen.

Ungeachtet einiger scheinbarer Unterschiede, welche sich während der erwähnten Versuche zeigten, so kann man nicht umhin, eine gewisse Gleichförmigkeit zu bemerken, die daher rührt, dass bei allen der Einwirkung des Chlors unterworfenen Aetherarten 4 At. dieses Körpers an die Stelle von 4 At. Wasserstoff treten. Diese Thatsache war mir auffallend und ich glaubte, dass die Wirkung des Chlors auf gewisse Körper, welche als basische Aetherarten betrachtet wurden, wenn auch nicht ihre Natur erklären, doch wenigstens unsere sehr beschränkten Kenntnisse von ihnen erweitern könnte.

### *Untersuchungen über das Formethylal.*

Die von Dumas Formethylal genannte Zusammensetzung wurde von Gregory entdeckt, indem er ein Gemenge von Holzgeist, Schwefelsäure und Manganhyperoxyd destillirte. Die Zusammensetzung dieses Körpers, zuerst von Kane bestimmt und später von Dumas, wird durch $C_8 H_{20} O_6$ dargestellt. Diese Formel wurde durch die Dichtigkeit seines Dampfes bestätigt. Hinsichtlich der Natur dieser Substanz glaubte man

eine grosse Analogie derselben mit dem Acetal zu finden und man hielt sie für ein dreifach-basisches ameisensaures Methylen. Diese Annahme erlangt übrigens einen gewissen Grad von Wahrscheinlichkeit durch die erwiesene Thatsache, dass das Formethylal vermittelst der Wirkung der Alkalien Holzgeist und Ameisensäure giebt.

Die Existenz eines mehrbasischen zusammengesetzten Aethers ist eine Thatsache von der grössten Wichtigkeit für einige theoretische Fragen. Auch wundere ich mich, dass man sich nicht mehr mit der Untersuchung des Formethylals beschäftigt hat, da dasselbe ausserdem auch wegen der Dichtigkeit seines Dampfes ein sehr merkwürdiger Körper ist *). Ehe ich mit diesem Körper Versuche anstellte, wollte ich erst mich davon zu überzeugen suchen, ob die chemischen Charaktere, die er besitzt, mit der Erklärung übereinstimmen, die bei seiner Analyse aufgestellt wurde.

Das einfachste Mittel schien mir das zu sein, wenn man vermittelst Alkalien eine bekannte Menge Formethylal zersetzte und die Ameisensäure derselben bestimmte. Wenn das Formethylal ein dreifach-basisches ameisensaures Methylen, $C_2 H_2 O_3$, $3 C_2 H_6 O$ ist, so muss es offenbar 38,81 p. C. wasserfreie Ameisensäure geben. Ehe ich aber die Art beschreibe, deren ich mich bei Bestimmung der Ameisensäure bediente, halte ich es für nothwendig, zu beweisen, dass ich mit wirklichem Formethylal gearbeitet habe. Ich will daher die Analyse der Substanz geben, welche ich bei meinen Versuchen gebrauchte.

Das Formethylal, dessen ich mich bediente, ist durchsichtig, sein Dampf ist sehr dicht, denn er fällt nieder, wie der Dampf des Schwefeläthers. Der Geruch desselben ist sehr angenehm und erinnert an Essigäther. Es ist sehr flüchtig und kommt zwischen + 39,5 und 40,5° bei einem Luftdrucke von 0,75 M. zum Sieden.

0,336 Gr. gaben 0,290 Gr. Wasser und 0,5535 Gr. Kohlensäure, oder 45,54 Kohlenstoff und 9,58 Wasserstoff. Die nach den Analysen Dumas's und Kane's berechnete Zusammensetzung ist 45,8 Kohlenstoff und 9,2 Wasserstoff. Eine zweite Analyse gab mir ganz ähnliche Resultate.

*) Dumas fand, dass das Formethylal 6 Vol. Dampf giebt.

Um die Zersetzung desselben zu bewirken und die Ameisensäure bestimmen zu können, brachte ich eine gewisse Menge eine kleine Flasche mit eingeriebenem Stöpsel. Im Augenblicke, wo ich die Flasche aufmachte, brachte ich sie in Alkohol, welcher sich in einer grossen Flasche mit sehr engem Halse befand, gleichfalls mit eingeriebenem Stöpsel. Nach einigen Minuten brachte ich in langen Zwischenräumen kleine Stücke von Aetzkali hinein, bis der Alkohol damit gesättigt war. Nach 2 oder 3 Tagen destillirte ich, um den Alkohol abzuscheiden und neutralisirte den Rückstand vermittelst Salpetersäure. Ich goss ein wenig Ammoniak und neutrales salpetersaures Silberoxyd hinzu und kochte. Von Zeit zu Zeit filtrirte ich, um den Absatz des metallischen Silbers abzuscheiden, und ich begann das Sieden wieder so lange, als sich noch ein metallischer Absatz bildete. Ich wusch das, was ich auf dem Filter fand, mit Aetzammoniak, löste es in Salpetersäure auf und fällte es mit Chlorwasserstoffsäure.

1 At. Chlorsilber stellt $\frac{1}{2}$ At. Ameisensäure dar. Denn bekanntlich sind, um 1 At. Ameisensäure in Kohlensäure umzuwandeln, 2 At. Sauerstoff und folglich die Reduction von 2 At. Silberoxyd erforderlich, $C_2H_2O_3 + O_2 = C_2O_4 + H_2O$.

Bei einem ersten Versuche gaben 0,547 Gr. Formethylal 0,612 Gr. Chlorsilber, was 14,49 p.C. wasserfreier Ameisensäure entspricht. Bei einem zweiten Versuche gaben 0,853 Gr. 0,945 Gr. Chlorsilber, d. h. 14,35 p.C.

Als ich diesen Unterschied sah, nahm ich an, dass ein dreitägiges Zusammensein mit der weingeistigen Kaliauflösung nicht hinreichte, um das Formethylal zu zersetzen. Auch wiederholte ich einen Versuch, wobei ein fünftägiges Zusammensein stattgefunden hatte, und das Resultat war 14,50 p.C.

Da ich fürchtete, dass ich bei der Bestimmung nicht genau genug zu Werke gegangen wäre, entschloss ich mich, dieselbe mit grösserer Genauigkeit wieder vorzunehmen. Ich wollte aber, ehe ich neue Versuche anstellte, umständlich untersuchen, was vorgeht, wenn das Formethylal mit alkalischen Auflösungen zusammengebracht wird.

Ich brachte in eine graduirte Röhre 100 Vol. Formethylal, und setzte nach und nach Wasser zu, bis sich alles aufgelöst hatte, was jedoch erst nach Zusetzen von 176 Vol. Wasser

erfolgte. Die Temperatur der Luft war 18,5°. Ich brachte in diese Auflösung ein kleines Stück Kali und verschloss die Röhre sogleich. Sobald das Kali mit der Flüssigkeit zusammengetroffen war, zeigte sich ein sehr lebhaftes Sieden und eine Schicht einer ätherischen Substanz begab sich an die Oberfläche. Ich wiederholte diess so oft, als noch eine Reaction stattfand. Die Aetherschicht betrug 70 Vol. Es waren daher 30 Vol. verschwunden. Ich schüttelte mehrmals, aber das Volumen blieb constant. Mit einer Pipette schied ich die Aetherflüssigkeit ab und destillirte sie über Chlorcalcium.

Die Kaliauflösung wurde mit der grössten Aufmerksamkeit untersucht, enthielt aber nur Ameisensäure und Holzgeist. Ich überzeugte mich, dass die Aetherflüssigkeit kein der Wirkung des Kali's entzogenes Formethylal ist, indem ich sie in Wasser auflöste und in die Auflösung Stücke von Aetzkali warf. Nach Beendigung des Versuches hatte die auf der Oberfläche gebildete Aetherflüssigkeit nichts von ihrem ursrünglichen Volumen verloren.

Ich nenne diese Flüssigkeit Methylal.

Das Methylal ist durchsichtig, hat dieselbe Farbe wie das Formethylal, erfordert 3 Vol. Wasser zu seiner Auflösung. Kali scheidet es aus dem Wasser ab. Es ist in Alkohol und Aether löslich, siedet bei 42° C. bei einem Luftdrucke von 0,7615 M. Seine Dichtigkeit, verglichen mit der des Wassers, ist 0,8551.

I. 0,4555 gaben 0,426 Wasser und 0,785 Kohlensäure.

II. 0,530 gaben 0,510 Wasser und 0,9215 Kohlensäure.

| | I. | II. | Im Mittel. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 47,65 | 48,07 | 47,86 |
| Wasserstoff | 10,38 | 10,68 | 10,53. |

In Atomen:

| | | |
|---|---|---|
| 3 At. | Kohlenstoff | 47,84 |
| 8 - | Wasserstoff | 10,41 |
| 2 - | Sauerstoff | 41,75 |
| | | 100,00. |

Die Dichtigkeit des Dampfes des Methylals bestätigt genau diese Analyse.

| | |
|---|---|
| Gewichtsüberschuss des dampfvollen über den mit Luft angefüllten Ballon | 0,4010. |
| Inhalt des Ballons | 347,5 Cubikc. |
| Temperatur des Dampfes | + 100°. |
| Barometerstand | 0,750 M. |

emperatur der Luft + 16,5°.
uft, gemengt mit dem Dampfe und gemessen bei
+ 16,75°, u. bei einem Luftdrucke v. 0,75 M. 16,5 Cubikc.
w. des Liters Dampf bei 0° und 0,76 M. 3,411.
Dichtigkeit des Dampfes 2,625.

Wenn man von der Formel des Formethylals ausgeht, muss offenbar die durch die Elementaranalysen des Methyls gegebene sehr einfache Formel verdoppelt werden. Man hält daher $C_6 H_{16} O_4$, oder:

| | | |
|---|---|---|
| 6 Vol. | Kohlenstoff | 5,056 |
| 16 - | Wasserstoff | 1,100 |
| 4 - | Sauerstoff | 4,410 |

$$\frac{10,566}{4} = 2,641.$$

Es fällt sogleich die Beziehung auf, die zwischen dem Methylal und dem Formethylal besteht. Wirklich bleibt, wenn man von der Formel des Formethylals die des Methylals abzieht, genau $\frac{1}{2}$ At. ameisensaures Methylen übrig, was beinahe mit dem Versuche übereinstimmt.

$$\begin{array}{rl} C_8\ H_{20}\ O_6 & = \text{Formethylal} \\ -\ C_6\ H_{16}\ O_4 & = \text{Methylal} \\ \hline C_2\ H_4\ O_2 & = \tfrac{1}{2}\ \text{At. ameisensaures Methylen.} \end{array}$$

Ich will noch erinnern, dass der Versuch, statt 17,41 der $\frac{1}{2}$ At. Ameisensäure zu geben, 14,42 gab.

Nach diesen Versuchen glaubte ich den hauptsächlichsten Zweck, den ich mir vorgesteckt hatte, erreicht zu haben, nämlich mich davon in Gewissheit zu setzen, ob das Formethylal ein dreifach-basischer Aether wäre oder nicht. Ich glaube, es völlig erwiesen zu haben, dass es ein dreifach-basischer Aether ist, wobei ich, wie sich erwarten liess, die Versuche Kane's und Dumas's mit diesem Körper sehr genau befunden habe.

Die Wirkung des Chlors auf das Formethylal ist also meiner Ansicht nach ganz secundär, sobald dieser Körper nicht mehr unter die Aetherarten gereiht werden kann.

Aus dem Folgenden wird sogleich hervorgehen, dass das Formethylal ein grösstentheils aus ameisensaurem Methylen und Methylal bestehendes Gemenge ist.

Kocht man eine ziemlich beträchtliche Menge von Forme-

thylal, indem man die durch das Thermometer angezeigte Temperatur aufmerksam beobachtet, so findet man, dass sie sehr langsam zunimmt, je nachdem die Destillation vorschreitet. Werden die Producte der Destillation fractionirt, so findet man bei ihrer Analyse, dass sie einander nicht sehr ähnlich sind.

Folgendes sind die mit dem ersten und letzten Producte der Destillation von ungefähr 15 Gr. Formethylal angestellten Versuche:

0,621 Gr. von dem ersten Producte, welche bei + 37° C. ins Sieden kamen, gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,972 Gr. Kohlensäure. Das Wasser ging verloren.

0,230 Gr. von dem letzten Producte, welche bei + 40° C. in's Sieden kamen, gaben 0,388 Gr. Kohlensäure und 0,212 Gr. Wasser.

Wir wollen jetzt die Zusammensetzung des Formethylals mit der Zusammensetzung des ersten und der des letzten Productes der Destillation vergleichen.

| | Formethylal. | 1. Product. | 2. Product. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 45,8 | 43,24 | 46,64 |
| Wasserstoff | 9,2 | — | 9,79. |

Ich will die Zusammensetzung des Methylals und des ameisensauren Methylens nochmals anführen.

| | Methylal. | Ameisensaures Methylen. |
|---|---|---|
| Kohlenstoff | 47,84 | 44,7 |
| Wasserstoff | 10,41 | 6,6. |

Man sieht daher, dass die ersten bei der Destillation erzeugten Portionen reich an ameisensaurem Methylen und dass die letzten Portionen reich an Methylal sind.

Das Methylal, mit etwas verdünnter Salpetersäure gemengt und gelinde erhitzt, zersetzt sich. Es findet eine Entwickelung von Stickstoffoxyd statt, und weder Kohlensäure noch Kohlenoxyd entwickelt sich. In der Auflösung findet man Ameisensäure in beträchtlicher Menge. Ich bemerkte nicht, dass sich Holzgeist bildete, noch eins von den Producten, welche der Holzgeist durch sein Zusammentreffen mit Salpetersäure erzeugen könnte. Das doppelt-chromsaure Kali giebt dieselben Resultate wie die Salpetersäure und man bemerkt keine Bildung von Holzgeist mehr. Das Methylal, mit einer Kaliauflösung in Alkohol von 34° gemengt, verschwindet endlich nach sehr langer Zeit, wofern man die Vorsicht gebraucht, häufig zu schüt-

tein. In der Auflösung findet man nur Ameisensäure. Ich kann nicht sagen, ob sich in diesem Falle Holzgeist bildet, denn die Gegenwart des Alkohols verhindert seine Erkennung.

Nimmt man daher an, dass die oxydirenden Körper das Methylal in Ameisensäure umwandeln, ohne Holzgeist zu erzeugen, wie alles vermuthen lässt, so sieht man, dass diess nur in Folge der allmähligen Entziehung des Wasserstoffes und durch entsprechende Substitutionen von Sauerstoff geschehen könnte. Wirklich ist

$$\begin{array}{ll} C_6\,H_{16}\quad O_4 & = \text{Methylal} \\ -\quad H_{10} + O_5 & \\ \hline C_6\,H_6\quad O_6 & = 3 \text{ At. Ameisensäure.} \end{array}$$

Das Methylal könnte daher, zufolge dieser Ansicht, als eine erste Oxydationsstufe des Methylenäthers betrachtet werden.

$$\begin{array}{ll} C_6\,H_{18}\quad O_3 & = 3 \text{ At. Methylenäther} \\ -\quad H_2 + O & \\ \hline C_6\,H_{16}\quad O_4 & = \text{Methylal.} \end{array}$$

Die Wirkung des Chlors auf das Methylal würde seine Zusammensetzung auf eine andere Weise erklären.

Das Chlor wirkt sehr langsam auf das Methylal. Nur erst nach mehrstündiger Wirkung bemerkt man eine geringe Steigerung der Temperatur und eine Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure. Ungeachtet aller Vorsichtsmaassregeln kann man in einem gewissen Zeitpuncte des Versuches, den ich nicht bestimmen konnte, eine augenblickliche Reaction nicht vermeiden, die sich mit der vergleichen lässt, welche zuweilen beim Schwefeläther eintritt, wenn er einem Strome Chlorgas ausgesetzt wird. Nach Beendigung der Reaction bleibt in dem Recipienten nur wenig Substanz zurück, denn sie verflüchtigt sich während der Operation. Das, was übrig bleibt, bringt man in Wasser. Ein grosser Theil verschwindet. Man wäscht mehrere Male so lange, bis die ölige Substanz sich nicht mehr aufzulösen scheint. Man lässt sie in dem Wasser und nach 24 Stunden findet man dasselbe nach allen Seiten zu von Krystallen durchkreuzt. Nach Verlauf eines Monats wird die Masse fast ganz krystallinisch. Im Wasser findet man viel Ameisensäure und die getrockneten Krystalle zeigen ohne Ausnahme alle Charaktere des Anderthalbchlorkohlenstoffes. Es ist leicht, nach diesen Erscheinungen sich von der Wirkung des Chlors auf das Methylal Rechenschaft zu geben. Wenn man in dem

Methylal 12 Atomen Wasserstoff 12 At. Chlor substituirt, so erhält man einen Körper, welcher Anderthalbchlorkohlenstoff und wasserhaltige Ameisensäure darstellen kann.

$$\begin{array}{l} C_6 H_{16} O_4 \\ - \quad H_{12} + Cl_{12} \\ \hline C_6 H_4 O_4 \quad Cl_{12} = C_4 Cl_{12} + C_2 H_2 O_3 + H_2 O. \end{array}$$

Diese Formel lässt sich mit der der zusammengesetzten Aetherarten vergleichen. Ich will daraus nicht schliessen, dass das Methylal ein zusammengesetzter Aether sei; denn in diesem Falle müsste ich das Radical isoliren, welches ihm als Basis diente, und nichts zeigte mir die Möglichkeit an, dies zu bewirken.

Indem ich darauf warte, bis neue Untersuchungen über die Zusammensetzung des Methylals dieselbe aufklären werden, will ich mich darauf beschränken, dasselbe als eine erste Oxydationsstufe des Methylenäthers zu betrachten.

*Betrachtungen über die beobachteten Thatsachen.*

Ich habe bereits die Bemerkung gemacht, dass, ungeachtet einiger nicht sehr zahlreichen Anomalien es übrigens eine constante Thatsache giebt, welche vorherrscht, und immer mitten unter den oft complicirten Erscheinungen, die ich untersucht habe, wiederkehrt. Ich meine die Substitution von 4 At. Chlor an die Stelle von 4 At. Wasserstoff. Es giebt kein einziges Beispiel, dass diese Grenzen überschritten wurden. Diese Thatsache wird immer von einer andern begleitet, welche die Folge davon ist, die Bildung einer Säure, wobei das Chlor durch den Sauerstoff ersetzt wird. Man erhält Essigsäure, wenn es sich darum handelt, das Chlor durch Sauerstoff im Schwefeläther und seinen Zusammensetzungen zu ersetzen, oder man erhält Ameisensäure, wenn das durch Sauerstoff zu ersetzende Chlor sich in dem Methylenäther befindet.

Geht man zu den schon bekannten Thatsachen zurück, welche sich auf die Geschichte des Alkohols beziehen, so bemerkt man, dass sich auch 4 At. Wasserstoff auf eine eigenthümliche Weise verhalten. Lässt man z. B. Chlor auf Alkohol wirken, so werden 4 At. Wasserstoff entzogen, während die andern ersetzt werden. Lässt man aber Sauerstoff auf Alkohol wirken, so werden auch 4 At. Wasserstoff entzogen, welche

später durch eine allmählige Wirkung ersetzt werden. Diese deutlich zu erkennende Neigung der 4 At. Wasserstoff des Alkohols und Aethers, sich auf eine eigenthümliche Weise angreifen zu lassen, brachte mich auf die Annahme, dass sie eine Stelle einnehmen, verschieden von der der andern Atome desselben Elementes.

Diese Hypothese hat mich während eines Theiles meiner Versuche geleitet und ist mir von grossem Nutzen gewesen. Wenn ich jetzt mir die Freiheit nehme, sie auszusprechen, so geschieht diess nicht in der Absicht, sie den bereits bekannten Theorien entgegenzusetzen, die so ausgezeichnete Dienste geleistet haben und noch leisten werden, sondern blos, um mit aller möglichen Bescheidenheit eine Idee anzudeuten, die mir sehr nützlich gewesen ist, und die, wenn ich nicht irre, auf eine sehr einfache und sehr bequeme Weise mehrere Erscheinungen, und vorzüglich diejenigen, welche aus der Wirkung des Chlors auf die Aetherarten entstehen, erklärt.

Die Umwandlung des Aldehydes in wasserhaltige Essigsäure bringt auf die sehr wahrscheinliche Vermuthung, dass das Aldehyd die Elemente eines Atoms Wasser enthält, welche sich von dem übrigen Theile der anderen Elemente getrennt haben. Man kann daher das Aldehyd als das Hydrat eines Radicals $C_4 H_6 O$ betrachten. Hydrat nehme ich hier in demselben Sinne, in welchem man den Alkohol ein Hydrat des Aethers nennt. Wenn nun aber das Aldehyd ein Hydrat ist, welches aus dem Alkohol durch Entziehung von 4 At. Wasserstoff sich ableiten lässt, wenn ferner diese 4 At. Wasserstoff von den andern Atomen getrennt sind, zufolge der Versuche, so ist es ganz einfach, anzunehmen, dass die Formel des Alkohols die eines Hydrats eines mit Wasserstoff verbundenen Radicals $C_4 H_6 O + H_4 + H_2 O$ ist. Wenn wir diese neue Formel des Alkohols annehmen und untersuchen, ob der grösste Theil der von dem Alkohol und Aether bekannten Thatsachen sich nicht allein mit ihr in Uebereinstimmung bringen lässt, sondern ob sie auch einfache und leichte Erklärungen darbietet. Wir wollen diesem Radical seinen Namen Aldehyd lassen, wie man der Essigsäure ihren Namen lassen würde, wenn man sie auch ohne Wasser erhielte.

Wird das Hydrat des Aldehydhydrürs (Alkohol) Wirkun-

gen unterworfen, durch die ihm der Wasserstoff entzogen wird, so verliert es die 4 At. Wasserstoff, wodurch es zum Hydrür wird, und das Radical verbindet sich mit Hydratwasser. So entsteht wasserhaltiges Aldehyd, $C_4H_6O, H_2O$. Der Sauerstoff ersetzt die Hälfte des entzogenen Wasserstoffes. Man erhält Aldehydsäure, $C_4H_6O$, $O$, $H_2O$, oder der Sauerstoff ersetzt den ganzen entzogenen Wasserstoff, man erhält Essigsäure, $C_4H_6O$, $O_2$, $H_2O$. Es fragt sich, ob das Chlor den Wasserstoff in dem Aldehydhydrate ersetzen müsste. Das Wasser würde diess hindern; denn wir wissen aus den Versuchen, dass das Wasser das chlorhaltige Radical (chlorhaltigen Aether $= C_4H_6O, Cl_1$) zersetzt. Da folglich das Chlor wegen der zersetzenden Anwesenheit des Wassers, den Wasserstoff, welcher das Hydrür bildet, nicht ersetzen kann, so würde es den Wasserstoff des Radicals durch Substitution angreifen und Chloral, $C_4Cl_6O, H_2O$, bilden. Wird das Hydrat des Aldehydhydrürs (Alkohol) mit einer Wasserstoffsäure zusammengebracht, so ersetzt das Radical der Wasserstoffsäure, da es nicht Wasserstoff verlassen kann, um sich mit Wasserstoff zu verbinden, den Sauerstoff, welcher einen Theil des Radicals ausmacht, und es bildet sich Wasser. Die Aetherarten der Haloïde sind daher Aldehydhydrür, dessen Sauerstoff durch ein Haloïd ersetzt wurde, das, da es mit dem Radicale verbunden war, nicht durch das Kalium entzogen werden kann, $C_4H_6Cl_2, H_4$. Das Hydrat des Aldehydhydrürs (Alkohol) mit einer Sauerstoffsäure zusammengebracht, verbindet sich damit, indem es eine doppelte Zusammensetzung mit Hydrür als Basis und mit Wasser als Basis (Weinsäure) bildet, welche, je nach der Natur der Säure oder nach andern Umständen sich in eine Zusammensetzung mit Hydrür als Basis (zusammengesetzter Aether) und in eine Zusammensetzung mit Wasser als Basis (eine durch die Zersetzung einer Weinsäure in Freiheit gesetzte Säure) theilt, oder die Zersetzung ist vollständig und das Hydrür wird frei (Bildung des Aethers). Der Schwefeläther würde daher Aldehydhydrür, $C_4H_6O, H_4$, sein.

Durch diese Formeln lässt sich leicht der Unterschied in den Erscheinungen erklären, welche erfolgen, wenn dieselben Agentien vergleichungsweise ihren Einfluss auf das Hydrat des Aldehydhydrürs (Alkohol) und auf das Aldehydhydrür (Aether) ausüben. Indem das Chlor auf das Aldehydhydrür wirkt, entzieht es und

ersetzt 4 At. Wasserstoff; denn das Radical Aldehyd kann nicht im isolirten Zustande bestehen. Wenn aber das Chlor auf das Hydrat des Aldehydhydrürs (Alkohol) wirkt, so entzieht es blos 4 At. Wasserstoff; denn die Anwesenheit der Elemente des Wassers hindert es, dieselben zu ersetzen.

Daher ist der chlorhaltige Schwefeläther Aldehydchlorür ($C_4H_6O, Cl_4$), welches, wie das Hydrür, in Verbindung mit den Säuren (chlorhaltige zusammengesetzte Aetherarten) zurückbleiben kann. Die Hälfte von dem Chlor des Aldehydchlorürs kann durch Kalium entzogen werden, und man erhält Unterchloraldehyd oder basischen chlorhaltigen Aether ($C_4H_6O, Cl_2$). Auf gleiche Weise kann das Aldehydhydrür (Aether) blos die Hälfte seines Wasserstoffes verlieren, welcher durch Chlor ersetzt wird, und man erhält Aldehydchlorhydrür ($C_4H_6O, H_2Cl_2$, halbchlorhaltigen Aether). Wenn bei dem Aldehydchlorür die Hälfte des Chlors durch Schwefel ersetzt wird, so erhält man Aldehydchlorosulfür ($C_4H_6O, Cl_2S$, Chlorschwefeläther). Wird das Chlor des Chlorürs ganz durch Schwefel ersetzt, so erhält man Aldehydsulfür ($C_4H_2O, S_2$ geschwefelten Aether).

Ich werde mich endlich mit Hülfe dieser Hypothese bemühen, die Zusammensetzung der Aethersalze von Zeise zu erklären. Nach den Analysen dieses Gelehrten enthalten diese Körper keinen Sauerstoff, und sie sind so zusammengesetzt, dass sie sich als Verbindungen von Doppeltkohlenwasserstoff mit Chlorplatin darstellen lassen. Da während der Bildung des entzündlichen Chlorplatins, woraus man die andern Salze erhalten kann, wasserhaltiges Aldehyd sich bildet, so lassen sich die Erscheinungen nach Zeise durch folgende Formeln ausdrücken:

$$2C_4O, H_2O + 2PtCl_4 = C_4H_8, 2PtCl_2 + 2H_2O$$
$$+ 2H_2Cl_2 + C_4H_8O_2.$$

Setzt man zu dieser Formel die von Zeise selbst erhaltenen analytischen Resultate hinzu, so findet man eine vollkommene Uebereinstimmung. Ich will die von Zeise mit dem Doppelchlorür von Platin und Kalium angestellte Analyse anführen.

| | Versuch. | | | Berechnung. |
|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 6,4000 | 4 At. | C | 6,5892 |
| Wasserstoff | 1,0708 | 8 - | H | 1,0758 |
| Platin | 52,9190 | 2 - | Pt | 53,1572 |
| Chlor | 28,6400 | 6 - | Cl | 28,6193 |
| Kalium | 10,6100 | 1 - | K | 10,5584 |
| | 99,6398 | | | 99,9999. |

$$C_4 H_8 PtCl_2 + PtCl_2 K Cl_2.$$

Bei Resultaten, wie diese sind, welche noch dazu von einem Chemiker, wie Zeise ist, erhalten wurden, kann man nicht auf den Gedanken kommen, die Analyse zu wiederholen. Wenn ich daher das entzündliche Chlorplatin bereitete, so geschah es blos in der Absicht, zu untersuchen, ob die Bildung des Aldehydes sich gewissermaassen mit der Bildung des Platinäthersalzes vergleichen liesse. Diess ist zufolge der theoretischen Angaben unvermeidlich.

Die kleine Menge Aldehyd, welche sich bei der Bereitung des entzündlichen Chlorplatins bildet, schien der kleinen Menge von Einfachchlorplatin vielmehr proportionirt zu sein, dessen grössere oder geringere Bildung immer den Versuch begleitet, als der Menge von entzündlichem Chlorplatin.

Das entzündliche Chlorplatin würde, meiner Hypothese zufolge, Aldehydhydrür (Aether) sein, dessen Wasserstoff, indem er Hydrür bildet, durch entsprechende Mengen von Einfachchlorplatin ersetzt ist, und die Bildung von Aldehyd, die des Chlorwasserstoffäthers, des Einfachchlorplatins u. s. w. würde das Resultat auf einander folgender oder selbst gleichzeitiger, aber verschiedener Wirkungen sein.

Wenn sich Einfachchlorplatin bildet, so ist offenbar, dass Chlor frei sein muss. Wenn letzteres auf Alkohol wirkte, so würde es Aldehydhydrat, Chlorwasserstoffsäure, Chlorwasserstoffäther u. s. w. erzeugen. Andererseits, wenn unverändertes Doppeltchlorplatin, während es noch unversehrt wäre, auf Alkohol (das Hydrat des Aldehydhydrür) wirkt, so würde es die Hälfte seines Chlors verlieren, welcher mit dem Wasserstoffe, wenn er ein Hydrür bildet, Chlorwasserstoffsäure bilden würde, während die beiden Producte im Entstehungsmomente wasserfreies Aldehyd und Einfachchlorplatin sich verbinden würden, um entzündliches Chlorplatin, d. h. ein Aldehydchlorplatinat, zu bilden.

Diese Reaction lässt sich durch folgende Formel ausdrücken:

$$C_4 H_6 O, H_4, H_2 O + 2PtCl_4 = C_4 H_6 O, Pt_2 Cl_4 + H_4 Cl_4 + H_2 O.$$

Die Formel, welche alle Erscheinungen während des Versuches, mit Ausnahme der Bildung des Chlorwasserstoffäthers,

ausdrückt, welcher von der Wirkung der Chlorwasserstoffsäure auf den Alkohol abhängt, ist folgende:

$$2C_4H_6O,\ H_4,\ H_2O + 4PtCl_4 = C_4H_6O,\ Pt_2Cl_4 + H_2O$$
$$+ C_4H_6O,\ H_2O + H_8Cl_8 + 2PtCl_2.$$

Wenn man jetzt die durch Versuch erhaltenen Resultate mit denen vergleicht, welche durch diese letztere Erklärung angegeben werden, so findet man keinen beträchtlichen Unterschied, wenn man vornehmlich auf die grossen Schwierigkeiten Rücksicht nimmt, auf die man sowohl bei Reinigung der Substanz als bei ihrer Analyse stösst.

| | | Ber. | Versuch. |
|---|---|---|---|
| 4 At. | Kohlenstoff | 6,4672 | 6,4000 |
| 6 - | Wasserstoff | 0,7919 | 1,0708 |
| 2 - | Platin | 52,1732 | 52,9190 |
| 6 - | Chlor | 28,0894 | 28,6400 |
| 1 - | Kalium | 10,3629 | 10,6100 |
| 1 - | Sauerstoff | 2,1155 | — |
| | | 100,0000. | |

$$C_4H_6O,\ 2PtCl_2 + KCl_2.$$

*Tabelle der Aldehydverbindungen.*

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_4H_6O,\ H_4,$ | $H_2O$ | Alkohol. | Hydrat des Aldehydhydrürs. |
| $C_4H_6O,$ | $H_2O$ | Aldehyd. | Hydrat des Aldehyds. |
| $C_4H_6O,\ O_2,$ | $H_2O$ | Essigsäure. | |
| $C_4H_6O,\ O,$ | $H_2O$ | Aldehydsäure. | |
| $C_4Cl_6O,$ | $H_2O$ | Chloral. | |
| $C_4H_6O,\ H_4$ | | Aether | Aldehydhydrür. |
| $C_4H_6O,\ Cl_4$ | | Chlorhaltiger Aether. | Chloraldehyd. |
| $C_4H_6O,\ Cl_2$ | | Basisch-chlorhaltiger Aether. | Unterchloraldehyd. |
| $C_4H_6O,\ H_2Cl_2$ | | Halbchlorhalt. Aether. | Aldehydchlorhydrür. |
| $C_4H_6O,\ S_2$ | | Geschwefelter Aether. | Aldehydsulfür. |
| $C_4H_6O,\ SCl_2$ | | Chlorschwefeläther. | Chlorschwefelaldehyd. |
| $C_4H_6O,\ H_4\ \overline{\triangle}$ | | Zusammengesetzte Aetherarten. | Salze des Aldehydhydrürs. |
| $C_4H_6O,\ Cl_4\ \overline{\triangle}$ | | Chlorhalt. zusammengesetzte Aetherarten. | Salze des Chloraldehydes. |
| $C_4H_6Cl_2,\ H_4$ | | Haloïdätherarten. | |
| $C_4H_6O,\ 2PtCl_2$ | | Aethersalze von Zeise. | Aldehydchlorplatinat. |

# III.

## *Wirkung des Chlors auf die holländische Flüssigkeit und auf das Chloraldehyden.*

Von
V. REGNAULT, Bergingenieur.

(*Annales de Chimie et de Physique. Oct. 1838. p. 151.*)

In einer frühern Abhandlung über die Wirkung des Chlors, Broms und Jods auf den Doppeltkohlenwasserstoff (*Annal. de Chim. et de Phys. T. LIX. p. 358*), hatte ich angezeigt, dass, als ich in einem verschlossenen Ballon ein Gemenge von Brom und Bromaldehyden der Sonne aussetzte, letzteres sich in eine Flüssigkeit umwandelte, die in ihren physikalischen Charakteren viel Aehnlichkeit mit bromwasserstoffsaurem Bromaldehyden zeigte. Eine Analyse, die ich mit einer kleinen Menge Substanz, welche ich nicht als rein betrachten konnte, anstellte, gab mir Zahlen, die sich von der Zusammensetzung dieser letzteren Substanz weit entfernten. Ich nahm mir vor, auf diesen Gegenstand zurückzukommen und mit Sorgfalt die Wirkung des Chlors auf diese Classe von Verbindungen und auf die holländische Flüssigkeit zu untersuchen. Seitdem machte August Laurent in einer in die *Annal. de Chim. et de Phys. T. LX. p. 326* eingerückten Abhandlung bekannt, dass die Analyse, welche ich von dem Producte gegeben hatte, das aus der Wirkung des Chlors auf das Bromaldehyden entsteht, mit der Zusammensetzung einer Substanz übereinstimme, welche in der Reihe des Doppeltkohlenwasserstoffes einem der Producte entspräche, die er mit dem Naphthalin erhalten hätte. Da ich zu den Resultaten meiner Analyse kein Vertrauen haben konnte, so entschied die Bemerkung Laurent's die Frage für mich nicht, und zwar um so weniger, als die Reihe der chlorhaltigen Producte des Naphthalins durch die Analysen, die davon gegeben worden waren, mir nicht genugsam festgestellt zu sein schien. Ich entschloss mich daher, meine Arbeit wieder vorzunehmen und die Wirkung des Chlors auf den Doppeltkohlenwasserstoff und auf die verschiedenen davon abgeleiteten Producte zu untersuchen, ohne mich durch irgend eine theoreti-

he Ansicht zuvor einnehmen zu lassen. Diese Abhandlung thält die Resultate, zu denen ich gelangte.

*Wirkung des Chlors auf das Chloraldehyden.*

Wenn man in eine trockene Flasche Chlorgas und Chlorldehydengas zugleich leitet, so findet an dem zerstreuten Lich- keine merkliche Wirkung statt. Unter dem directen Einısse der Sonnenstrahlen erfolgt eine Reaction. Da es aber hwierig ist, die genannten Mengen der Gasarten nach Belien zu leiten, so sind die Producte veränderlich und immer cht sehr reichlich. Es gelingt dagegen sehr gut, wenn man att Chlorgases Antimonsuperchlorid anwendet.

Das Chloraldehyden wurde vermittelst eines Gemenges von lländischer Flüssigkeit und einer weingeistigen Kaliauflösung, e im Wasserbade gelinde erwärmt wurde, bereitet. Das Gas rich durch einen kleinen Kugelapparat, welcher Wasser entelt, um die weingeistigen Dämpfe zu condensiren, nachher ırch eine Röhre mit Chlorcalcium. Auf diese Weise gereigt, trat es in einen Kugelapparat, welcher Antimonsuperchlod enthielt. Die Absorption des Gases ist vollständig, und man t im Anfange der Operation genöthigt, den Apparat kalt zu halten. Am Ende lässt man dagegen die Temperatur steigen, nn ohne dieses Verfahren würde das Chlorantimon allzu klerig und würde selbst gerinnen. Wenn das Antimonsuperlorid beinahe gesättigt ist, so hat es um mehr als das Doplte seines Volumens zugenommen und ist dunkelbraun gewor-n. Der Destillation unterworfen, giebt es eine ätherartige lüssigkeit, welche einen der holländischen Flüssigkeit ähnlien Geruch zeigt. Sie wurde mit Wasser gewaschen, elches mit ein wenig Chlorwasserstoffsäure gemengt war, n eine kleine Menge bei der Destillation übergegangenes ntimon zu entfernen, nachher zweimal nach einander über geanntem Kalke rectificirt. Die Flüssigkeit fing an gegen 90° ı sieden; aber dieser Siedpunct stieg schnell bis 115°, wo r ziemlich constant blieb. Die ersten Portionen wurden enternt, weil sie holländische Flüssigkeit enthielten, welche bei er Bereitung des Chloraldehydens der Wirkung des Kali's ngangen war.

Die neue Flüssigkeit ist ihrem Aussehen und Geruche nach

der holländischen Flüssigkeit vollkommen ähnlich, sie ist ab nicht so flüchtig, da sie bei 115° siedet. Ihre Dichtigkeit auch grösser; sie betrug bei einer Temperatur von 17° 1,42 Bei der Analyse gab sie mir folgende Resultate:

I. 0,978 gaben 0,201 Wasser und 0,648 Kohlensäure.
II. 0,982 gaben 0,205 Wasser und 0,640 Kohlensäure.
0,760 gaben 2,442 Chlorsilber.

Hieraus ergiebt sich:

| | I. | II. |
|---|---|---|
| Wasserstoff | 2,29 | 2,32 |
| Kohlenstoff | 18,32 | 18,02 |
| Chlor | 79,28 | 79,28 |
| | 99,89 | 99,62. |

Diess entspricht folgender Formel:

| | | |
|---|---|---|
| 6 Atome Wasserstoff | 37,44 | 2,24 |
| 4 — Kohlenstoff | 305,75 | 18,29 |
| 6 — Chlor | 1327,95 | 79,47 |
| | 1671,14 | 100,00. |

Folgendes sind die bei zwei Versuchen zur Ermitteln der Dichtigkeit ihres Dampfes erhaltenen Resultate:

| | | |
|---|---|---|
| Unterschied zwischen dem Gewichte des Dampfes und d eines gleichen Volumens Luft | 0,751 | 0,809 |
| Temperatur der Luft | 16,5° | 18° |
| Barometerstand | 0,758 M. | 0,758 M. |
| Inhalt des Ballons | 290 Cubikc. | 324 Cubikcen |
| Zurückbleibende Luft | 0 | 0 |
| Temperatur des Dampfes | 168° | 175° |
| Hieraus ergiebt sich das Gewicht des Liters Dampf | 6,134 Gr. | 6,069 Gr. |
| Dichtigkeit *) | 4,722 | 4,672 |

Durch Berechnung findet man:

| | |
|---|---|
| 6 Volumen Wasserstoff | 0,41280 |
| 4 — Kohlenstoff | 3,37116 |
| 6 — Chlor | 14,64198 |
| | 18,42594 |

$$\text{Berechnete Dichtigkeit} = \frac{18,42594}{4} = 4,6\ldots$$

*Wirkung des in Alkohol aufgelösten Aetzkali's auf die Flüssigkeit* $C_4\ H_6\ Cl_6$.

Die Flüssigkeit $C_4\ H_6\ Cl_6$, in eine weingeistige Kalia

*) Es wurde der neue von Rudberg bestimmte Coëfficient Ausdehnung der Gase 0,00365 angenommen.

lösung gebracht, erzeugt sogleich einen reichlichen Niederschlag von Chlorkalium unter Entwickelung von Wärme. Das Gemenge wurde in einem Wasserbade destillirt, und die Dämpfe in einem durch Eis kalt gehaltenen Recipienten gesammelt. Das Ganze verdichtete sich. Es wurde mehrere Male mit sehr kaltem Wasser gewaschen, um den Alkohol zu entfernen, und es blieb eine sehr flüchtige Flüssigkeit zurück, welche über Chlorcalcium destillirt wurde, um ihr die Feuchtigkeit völlig zu entziehen. Der Rückstand der Destillation von der Flüssigkeit $C_4\ H_6\ Cl_6$ mit der weingeistigen Kaliauflösung wurde sorgfältig untersucht, und es zeigte sich, dass er blos aus Chlorkalium und Aetzkali im Ueberschusse bestand.

Die auf diese Weise erzeugte neue Flüssigkeit ist sehr flüchtig; sie siedet zwischen 35° und 40°, ihr Geruch ist knoblauchartig, ganz analog dem des Chloraldehydens. Ihre Dichtigkeit betrug bei 15° 1,250. Ihre Analyse gab folgende Resultate:

I. 0,669 gaben 0,144 Wasser und 0,601 Kohlensäure.
II. 0,820 gaben 0,162 Wasser und 0,738 Kohlensäure.
0,430 gaben 1,271 Chlorsilber.

Hieraus folgt:

| | I. | II. |
|---|---|---|
| Wasserstoff | 2,38 | 2,19 |
| Kohlenstoff | 24,84 | 24,89 |
| Chlor | 72,92 | 72,92 |
| | 100,14 | 100,00. |

Diess entspricht folgender theoretischen Zusammensetzung:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 4 Atome | Wasserstoff | 24,96 | 2,05 |
| 4 — | Kohlenstoff | 305,75 | 25,14 |
| 4 — | Chlor | 885,30 | 72,81 |
| | | 1216,01 | 100,00. |

Ich erhielt für die Dichtigkeit des Dampfes dieser Substanz, welche nach Gay-Lussac's Verfahren bestimmt wurde, folgende Resultate:

| | |
|---|---|
| Gewicht der Flüssigkeit | 0,709 |
| Volumen des Dampfes | 231 Cubikcent. |
| Temperatur | 89° |
| Höhe des gestiegenen Quecksilbers | 0,040 M. |
| Barometerstand | 0,757 M. |

Hieraus ergiebt sich:

| | |
|---|---|
| Gewicht des Liters Dampf | 4,313 Gr. |
| Dichtigkeit des Dampfes | 3,321. |

Durch Berechnung erhält man:

| | | |
|---|---|---|
| 4 Volumen | Wasserstoff | 0,27520 |
| 4 — | Kohlenstoff | 3,37116 |
| 4 — | Chlor | 9,76132 |
| | | 13,40768 |

Berechnete Dichtigkeit $= \frac{13,40768}{4} = 3,352.$

Das im Alkohol aufgelöste Aetzkali äussert daher auf di Flüssigkeit $C_4\ H_6\ Cl_6$ eine Wirkung, analog derjenigen, wel che es auf die holländische Flüssigkeit ausübt, und zersetzt si in Chlorwasserstoffsäure und in eine neue chlorhaltige Substan: $C_4\ H_4\ Cl_4$. Die rationelle Formel dieser Flüssigkeit ist dahe $C_4\ H_4\ Cl_4 + H_2\ Cl_2$.

Die Flüssigkeit $C_4\ H_4\ Cl_4$ ist nicht sehr beständig. Sic selbst in einer zugeschmolzenen Röhre überlassen, wird si bald trübe, und setzt eine weisse, nicht krystallinische Substan ab, welche eine blosse isomerische Modification ist.

Wirklich gaben 0,254 dieser Substanz 0,053 Wasser un 0,232 Kohlensäure. Hieraus folgt:

| | |
|---|---|
| Wasserstoff | 2,32 |
| Kohlenstoff | 25,06. |

Ich hatte nicht genug von dieser festen Substanz, um si umständlicher zu untersuchen.

*Wirkung des Chlors in Ueberschuss auf die Flüssigkeit*
$C_4\ H_4\ Cl_4 + H_2\ Cl_2$.

Ein Theil der Flüssigkeit $C_4\ H_4\ Cl_4 + H_2\ Cl_2$ wurde i eine grosse, mit trockenem Chlorgas angefüllte Flasche ge bracht und dem zerstreuten Lichte ausgesetzt. Nach Verlau von vierundzwanzig Stunden war die ganze flüssige Substan verschwunden und durch eine krystallinische Substanz ersetzt welche die Wände der Flasche bedeckte. Diese Substanz zeigt eine vollkommene Aehnlichkeit mit dem festen Chlorkohlenstoff von **Faraday**. Damit hinsichtlich der Identität dieser beider Substanzen kein Zweifel mehr übrig bleibe, bestimmte ich bei der Substanz, nachdem sie mit Wasser gehörig gewaschen und nachher im Alkohol krystallisirt war, das Chlor.

0,452 gaben 1,634 Chlorsilber. Hieraus ergiebt sich 89,20 hlor. Der feste Chlorkohlenstoff enthält 89,68 Chlor.

Daher wandelt sich die Substanz $C_4 H_4 Cl_4 + H_2 Cl_2$ benso wie die holländische Flüssigkeit in Chlorkohlenstoff $C_4$ $l_{12}$ um, wobei eine reichliche Entwicklung von Chlorwasserloffsäure stattfindet.

*Wirkung von überschüssigem Chlor auf die Flüssigkeit $C_4 H_4 Cl_4$.*

Eine kleine Menge dieser Flüssigkeit wurde in eine grosse it Chlorgas angefüllte Flasche gebracht. Nach Verlauf von wölf Stunden hatten sich die Wände mit Krystallen von Chlorohlenstoff bedeckt. Als nachher die Flasche dem Sonnenlichte usgesetzt wurde, verschwand die Flüssigkeit gänzlich und urde durch festes Chlorür ersetzt. Man muss, damit der Verach gelingt, die Flüssigkeit in die Flasche mit dem Chlor an inem dunkeln und etwas kalten Orte giessen. Ohne diese Vorichtsmaassregel entzündet sich der Dampf des Körpers $C_4 H_4 Cl_4$ dem Chlor und die Producte enthalten Kohle.

Auch ist es unerlässlich, mit einer frisch bereiteten Subanz zu arbeiten, sonst würde die letztere schon sich zu vendern angefangen haben.

Die Erzeugung des Chlorkohlenstoffes $C_4 C_{12}$ durch die Virkung des überschüssigen Chlors auf die Flüssigkeit $C_4 H_4 Cl_4$ t interessant. Sie zeigt uns, wie man die Zusammensetzung ieses Körpers betrachten müsse. $C_4 H_4 Cl_4$ verliert wirklich $_4$, welches durch $Cl_4$ ersetzt wird. Das Chlorür $C_4 Cl_8$ vernidet sich nachher mit 4 At. Chlor und bildet das Product $_4 Cl_8 Cl_4$. Diese Reaction zeigt uns auch, dass die Umwandng der holländischen Flüssigkeit in Chlorkohlenstoff nicht durch nfache Substitution des Chlors an die Stelle von Wasseroff erfolgt, dass blos ein Theil des Wasserstoffes, der, weler einen Theil des Chloraldehydens ausmacht, durch Chlor ertzt wird, und dass das Product $C_4 Cl_8$, welches sich bildet, ch nachher mit 4 At. Chlor verbindet, um das Chlorür $C_4 Cl_8 Cl_4$ bilden.

*Wirkung des Chlors auf die holländische Flüssigkeit.*

400 Gr. holländischer Flüssigkeit wurden in ein Fussglas

gebracht, mit einer Schicht Wasser bedeckt und nachher einem Strome Chlorgas ausgesetzt. An einem dunkeln Orte löst die Flüssigkeit eine grosse Menge Chlor, ohne dass sich eine Reaction zeigte. Sie färbt sich stark gelb. Bringt man sie nachher an einen hellen Ort, so erfolgt sogleich eine ausserordentlich lebhafte Reaction, es findet eine Temperaturerhöhung statt, es entwickelt sich eine beträchtliche Menge von Chlorwasserstoffsäure, die sich in der obenstehenden Flüssigkeit auflöst, und nach Verlauf einer kurzen Zeit ist die Flüssigkeit völlig entfärbt. Die Reaction erfolgt mit noch grösserer Heftigkeit, wenn man die Eprouvette in's Sonnenlicht stellt.

Ich liess den Strom Chlorgas 2 Tage lang hineinstreichen. Nach Verlauf dieser Zeit wurde das darüber stehende Wasser decantirt und die Flüssigkeit in einer mit einem Thermometer versehenen tubulirten Retorte destillirt. Die Destillation begann gegen 100°, aber die Temperatur stieg schnell bis auf 115°. Die Flüssigkeit, welche zwischen diesen beiden Temperaturen übergegangen war und viel unveränderte holländische Flüssigkeit enthielt, wurde bei Seite gesetzt. $\frac{3}{4}$ von der Flüssigkeit wurden nachher zwischen 115 und 117° destillirt. Blos am Ende der Destillation, als nur noch sehr wenig Flüssigkeit in der Retorte zurückblieb, stieg die Temperatur bis auf 122°. Diese letztern Theile wurden gleichfalls entfernt.

Der mittlere Theil, welcher zwischen 115 und 117° übergegangen war und der zum wenigsten $\frac{3}{4}$ der ganzen Menge ausmachte, wurde von Neuem rectificirt und das Product der Destillation in 3 Portionen fractionirt. Das erste und letzte Viertel wurden entfernt, das mittlere Product wurde als reine Substanz betrachtet. Diese Zusammensetzung zeigt eine vollkommene Analogie mit der Flüssigkeit $C_4 H_4 Cl_4 + H_2 Cl_2$. Sie siedet, wie letztere, bei 115°. Die Analyse setzt übrigens die Identität ausser allen Zweifel.

0,980 gaben 0,205 Wasser und 0,644 Kohlensäure.

Hieraus ergiebt sich:

| | |
|---|---|
| Wasserstoff | 2,32 |
| Kohlenstoff | 18,27. |

Obgleich die Beständigkeit des Siedepunctes dieser Flüssigkeit nöthigt, sie als eine gehörig bestimmte Zusammensetzung zu betrachten, so suchte ich jedem Einwande dadurch zuvor-

nkommen, dass ich die Dichtigkeit ihres Dampfes bestimmte: 1) nach der Verfahrungsart von Gay-Lussac, bei der die Dichtigkeit des Dampfes der hineingebrachten Flüssigkeit völlig entspricht; 2) nach Dumas's Verfahren, indem ich bis auf 20 Gr. Flüssigkeit in den Ballon brachte. In dem Falle, wo die Flüssigkeit nicht gleichartig ist, muss sich der am wenigsten flüchtige Theil in dem Ballon concentriren und eine Dichtigkeit geben, verschieden von der nach dem ersteren Verfahren gefundenen.

Folgendes sind die Resultate dieser beiden Versuche:

| | |
|---|---|
| I. Gewicht der Flüssigkeit | 0,462 |
| Barometerstand | 0,766 M. |
| Steigen des Quecksilbers | 0,029 M. |
| Volumen des Dampfes | 132 Cubikcent. |
| Temperatur | 165° |
| Gewicht des Liters Dampf | 5,782 |
| Dichtigkeit des Dampfes | 4,452. |
| II. Unterschied zwischen dem Gewichte des Dampfes und dem eines gleichen Volumens Luft | 0,804 |
| Temperatur der Luft | 21° |
| Barometerstand | 0,766 M. |
| Rauminhalt des Ballons | 300 Cubikcent. |
| Temperatur des Dampfes | 168°. |
| Gewicht des Liters Dampf | 6,203 |
| Dichtigkeit des Dampfes | 4,775 |

Die berechnete Dichtigkeit ist 4,60.

Das erste Product der Wirkung des Chlors auf die holländische Flüssigkeit ist daher genau die Substanz $C_4 H_4 Cl_4 + H_2 Cl_2$, welche man durch die Wirkung des Antimonsuperchlorids auf das Chloraldehyden erhält. Die Chlorwasserstoffsäure des chlorwasserstoffsauren Chloraldehydens wird gleich anfangs ausgetrieben, und das Chlor wirkt auf das Chloraldehyden, indem es ihm 2 At. Wasserstoff als Chlorwasserstoffsäure entzieht und sie durch 2 At. Chlor ersetzt. Die Chlorwasserstoffsäure, welche sich gebildet hat, wird nicht ausgetrieben, sondern sie bleibt gebunden, und man kann sie durch das in Alkohol aufgelöste Kali entziehen.

*Wirkung des Chlors auf die Flüssigkeit* $C_4H_4Cl_4 + H$;

Die verschiedenen Portionen Flüssigkeit, welche von vorigen Versuche herrührten, wurden vereinigt und darau Neuem der Wirkung des Chlors einen ganzen Tag lang u worden. Die Flüssigkeit wurde nachher in einer mit Thermometer versehenen Retorte destillirt. Die erstere der Flüssigkeit, welche zwischen 112 und 135° überging, w besonders gesammelt und von Neuem der Wirkung des C ausgesetzt. Sie wurde nachher mit der zweiten Hälfte de steren Operation vereinigt und von Neuem destillirt. Die sigkeit fing an bei 120° zu sieden, aber die Temperatur schnell bis auf 135°, und sie blieb beinahe während der gen Destillation constant. Erst gegen das Ende stieg die peratur bis auf 140°.

Das erste und letzte Viertel wurden bei Seite gesetzt das mittlere Product als reine Substanz betrachtet.

Die Substanz hat einen Geruch analog dem der holl schen Flüssigkeit, nur ist er noch aromatischer. Ihre Dic keit ist 1,576 bei einer Temperatur von 19°. Sie siedet gen 135°.

Die Analyse lieferte folgende Resultate:

I. 1,059 gaben 0,118 Wasser und 0,553 Kohlensäur

II. 1,109 gaben 0,122 Wasser und 0,578 Kohlensäu

0,608 gaben 2,078 Chlorsilber.

Hieraus lässt sich ableiten:

| | I. | II. |
|---|---|---|
| Wasserstoff | 1,24 | 1,22 |
| Kohlenstoff | 14,44 | 14,41 |
| Chlor | 84,32 | 84,32 |
| | 100,00 | 99,95. |

Diese Zahlen entsprechen der Formel:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 4 At. | Wasserstoff | 24,96 | 1,18 |
| 4 - | Kohlenstoff | 305,76 | 14,55 |
| 8 - | Chlor | 1770,60 | 84,27. |

Offenbar ist diess die Substanz, welche Laurent b erhielt und die er in seiner Abhandlung über die Wirkun Chlors auf die holländische Flüssigkeit (*Annal. de Chim LXIII.*) beschrieben hat.

Ich suchte die Dichtigkeit des Dampfes dieser Sub nach den gewöhnlichen 2 Methoden auf. Folgendes sin Resultate dieser beiden Bestimmungen:

| | |
|---|---|
| I. Gewicht der Flüssigkeit | 0,561 |
| Volumen des Dampfes | 133 Cubikcent. |
| Temperatur | 170° |
| Barometerstand | 0,752 M. |
| Steigen des Quecksilbers | 0,055 M. |
| Gewicht des Liters Dampf | 7,454 Gr. |
| Dichtigkeit des Dampfes | 5,738. |
| II. Gewichtsüberschuss des Dampfes | 0,960 |
| Temperatur der Luft | 19° |
| Barometerstand | 0,750 M. |
| Rauminhalt des Ballons | 296,3 Cubikcent. |
| Mit dem Dampfe zurückbleibende Luft | 0 |
| Temperatur des Dampfes | 187° |
| Gew. des Liters Dampf | 7,529 |
| Dichtigkeit | 5,796. |

Nach der Berechnung erhält man:

| | | |
|---|---|---|
| 4 Vol. | Wasserstoff | 0,27520 |
| 4 - | Kohlenstoff | 3,37116 |
| 8 - | Chlor | 19,52264 |
| | | 23,16900 |

$$\text{Dichtigkeit} = \frac{23,16900}{4} = 5,792.$$

Indem daher das Chlor auf die Flüssigkeit $C_4H_4C_4 + H_2Cl_2$ wirkte, so hat es noch 2 At. Wasserstoff entzogen, die durch 2 At. Chlor ersetzt werden. Die Analogie leitet darauf, das neue zusammengesetzte Product als $C_4H_4C_6 + H_2Cl_2$ zu betrachten. Damit man aber diese Formel annehmen kann, so muss das Kali $H_2Cl_2$ entziehen und das Chlorür $C_4H_2Cl_6$ in Freiheit setzen.

### *Wirkung des in Alkohol aufgelösten Kali's auf die Flüssigkeit* $C_4H_4Cl_8$.

Die weingeistige Kaliauflösung zersetzt die Flüssigkeit $C_4H_4Cl_8$ unter bedeutender Temperaturerhöhung und erzeugt einen reichlichen Absatz von Chlorkalium. Wenn man nachher das Gemenge der Destillation unterwirft und das destillirte Product mit Wasser verdünnt, so erhält man eine Flüssigkeit, die dichter als Wasser ist, welche man durch mehrmaliges Waschen reinigt, so wie durch eine Destillation über gebranntem Kalke. Diese Flüssigkeit ist nicht sehr constant. Wenn man

sie destillirt, so entwickelt sich Chlorwasserstoffsäure. Sie ze setzt sich selbst langsam, wenn man sie in einer verschlos nen Flasche sich selbst überlässt. Der Pfropfen wird durch d sich in reichlicher Menge erzeugende Chlorwasserstoffgas herau geworfen. Niemals fand ich bei diesem Producte eine constai Zusammensetzung bei mehreren Bereitungen desselben, und d grosse Schwierigkeit, auf welche man bei Bereitung die Substanzen stösst, hinderten mich, diese Reaction aufzuklär Obgleich die Analogie auf den Gedanken bringt, diese Zusar mensetzung $C_4H_4Cl_8$ als durch $C_4H_2Cl_6 + H_2Cl_2$ ausg drückt zu betrachten, so sind doch die von mir angestell Versuche von der Art, dass sie diesen Punct nicht ausser all Zweifel setzen.

*Wirkung des Chlors auf die Flüssigkeit* $C_4H_4Cl_8$.

Diese Zusammensetzung verwandelt sich durch die lä gere Wirkung des Chlors in Kohlenstoffchlorid. Um aber Wirkung zu beschleunigen, ist es angemessen, die Operat am Sonnenlichte vorzunehmen. Ich stellte eine Untersuchu darüber an, ob die Substanz $C_4H_4Cl_8$, ehe sie sich in Chlorkohlenstoff $C_4Cl_{12}$ umwandelt, nicht einen intermediä Zustand durchlaufe. Es war mir aber unmöglich, eins die Producte zu isoliren.

Obgleich nicht leicht Ungewissheit über die Zusammens zung des Kohlenstoffchlorides von **Faraday** nach den Unt suchungen dieses Chemikers stattfinden kann, so hielt ich dessenungeachtet für angemessen, eine Analyse damit an stellen und die Dichtigkeit seines Dampfes zu bestimmen, bis jetzt noch nicht aufgesucht worden war.

Die Formel für das Kohlenstoffchlorid ist folgende:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 4 At. | Kohlenstoff | 305,72 | 10,32 |
| 12 - | Chlor | 2655,88 | 89,68 |
| | | 2961,60 | 100,00. |

1,439 gaben 0,002 Wasser und 0,528 Kohlensäure. D giebt 10,15 Kohlenstoff.

Die Dichtigkeit seines Dampfes bei der Annahme, d das Atom 4 Vol. entspricht, ist zufolge der Berechnung:

| | |
|---|---|
| 4 Vol. Kohlenstoff | 3,37116 |
| 12 - Chlor | 29,28396 |
| | 32,65512 |

$$\text{Dichtigkeit} = \frac{32{,}65512}{4} = 8{,}164.$$

Die durch Versuch bestimmte Dichtigkeit weicht sehr wenig von dieser Zahl zufolge folgender Resultate ab:

| | |
|---|---|
| Unterschied zwischen dem Gewichte des Dampfes und dem eines gleichen Volumens Luft | 1,073 |
| Temperatur | 17° |
| Barometerstand | 0,753 M. |
| Temperatur des Dampfes | 307° |
| Volumen des Ballons | 292 Cubikcent. |
| Mit dem Dampfe zurückbleibende Luft | 3,3 Cubikcent. |
| Hieraus ergiebt sich: | |
| Gewicht des Liters Dampf | 10,596 Gr. |
| Dichtigkeit | 8,157. |

---

Fasst man das Vorhergehende zusammen, so sieht man, dass das Chlor bei seiner Wirkung auf den Doppeltkohlenwasserstoff und auf verschiedene daraus entstehende Producte immer 2 At. Wasserstoff entzieht, welche es durch 2 At. Chlor ersetzt. Der entzogene Wasserstoff bildet Chlorwasserstoffsäure, welche in Verbindung bleibt, die aber ohne Mühe durch die Leichtigkeit erkannt wird, mit der sie durch die weingeistige Kaliauflösung entzogen wird. Man erhält daher die beiden Reihen von Zusammensetzungen:

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_4 H_8$ | welche durch Kali gaben | | $C_4 H_8$ |
| $C_4 H_6 Cl_2 + H_2 Cl_2$ | — | — | $C_4 H_6 Cl_2$ |
| $C_4 H_4 Cl_2 + H_2 Cl_2$ | — | — | $C_4 H_4 Cl_4$ |
| $C_4 H_2 Cl_6 + H_2 Cl_2$ | — | — | $C_4 H_4 Cl_6$ (?) |
| $C_4 Cl_{12}$, | | | |

von denen jedes Glied 4 Vol. Dampf darstellte, so dass die Molecülärgruppirung des Doppeltkohlenwasserstoffes sich in allen diesen abgeleiteten Producten erhält. Die chlorwasserstoffsauren Verbindungen bestehen aus 1 Vol. Chlorür und 1 Vol. Chlorwasserstoffsäure, die sich beide zu einem einzigen Volumen verdichtet haben.

Die Substanzen dieser beiden Reihen wandeln sich alle in einem Ueberschusse von Chlor in festen Chlorkohlenstoff $C_4 Cl_{12}$ um, welcher deswegen durch $C_4 Cl_8 Cl_4$ dargestellt werden

muss, indem $C_4Cl_8$ von der Substitution des Chlors an die Stelle des Wasserstoffes im Doppeltkohlenwasserstoffe $C_4H_8$, und $Cl_4$ von der directen Verbindung des Chlors mit der Zusammensetzung $C_4Cl_3$ herrührt.

Diese Reihe von Zusammensetzungen ist der analog, welche Laurent mit dem Naphthalin erhalten hat.

---

Ich will hier auf das zurückkommen, was bei der Reaction des Chlors auf den Doppeltkohlenwasserstoff vorgeht. Bekanntlich entwickelt sich bei dieser Reaction immer viel Chlorwasserstoffsäure. Diese Entwickelung von Säure, von der man keinen Grund angeben kann, bewog mehrere Chemiker, die für die holländische Flüssigkeit angenommene Zusammensetzung zu bezweifeln. Laurent suchte sie dadurch zu erklären, dass er sagte, dass sich zu derselben Zeit, wo sich die holländische Flüssigkeit bildet, sich durch die darauf folgende Wirkung des Chlors auf diese letztere Substanz ein chlorhaltigeres Product unter Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure erzeugt. Wirklich findet diess statt, wenn das Chlor im Ueberschusse vorhanden ist. Herrscht dagegen der Doppeltkohlenwasserstoff vor, so erhält man durchaus nur holländische Flüssigkeit, wie ich mich auf das genaueste überzeugt habe, und dessen ungeachtet bemerkt man beständig eine sehr beträchtliche Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure. Die Erzeugung dieser Säure lässt sich leicht erklären. Sie hängt davon ab, dass bei der Bereitung des ölbildenden Gases vermittelst Alkohol und Schwefelsäure, sich immer ausser schwefliger Säure und Kohlensäure, welche durch Kaliauflösung absorbirt werden, eine gewisse Menge Kohlenoxyd entsteht, welches mit dem Chlor Chlorkohlenoxyd bildet. Sind die Gase nur wenig feucht, so bemerkt man die Anwesenheit von Phosgengas an dem dasselbe charakterisirenden erstickenden Geruche. Sind dagegen die Gase sehr feucht und die Wände der Flaschen benetzt, so wandelt sich dieses Gas in Kohlensäure und Chlorwasserstoffsäure um.

Erfolgt die Entwickelung der Gase sehr schnell, so findet eine andere Ursache der Erzeugung von Chlorwasserstoffsäure statt, welche davon abhängt, dass die schweflige Säure von der Kaliauflösung nicht völlig absorbirt würde. Diese Säure

erzeugt in Gegenwart von Chlor und Wasser bekanntlich Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure.

Setzt man die Operation lange Zeit fort und die mit Säure gesättigte Kaliauflösung kann keine schweflige Säure mehr zurückhalten, so bemerkt man zuletzt, wenn der Ballon, worin die Verbindung vorgeht, kein Wasser enthält, dass die Bildung der Flüssigkeit, statt beim Hineinstreichen der geringsten Menge ölbildenden Gases abzunehmen, im Gegentheil zunimmt. Das Product hat aber alsdann einen ausserordentlich starken schwefligen Geruch. Bei der Behandlung mit Wasser erhitzt es sich sehr, und wenn die zugesetzte Menge Wasser nicht beträchtlich ist, so steigt die Temperatur bis zum Sieden der holländischen Flüssigkeit, und man ist, um nicht den grössten Theil derselben zu verlieren, genöthigt, sie mit einer grossen Menge kalten Wassers zu bedecken. Unter diesen Umständen bildet sich zugleich mit der holländischen Flüssigkeit eine sehr merkwürdige Verbindung des Chlors mit schwefliger Säure, welche in Berührung mit Wasser unter bedeutender Wärmeentwickelung zerstört wird. Ich werde in einer andern Abhandlung auf diese Zusammensetzung zurückkommen und die Art und Weise angeben, wie die Operation geleitet werden muss, um die möglich grösste Menge davon zu erhalten.

Die Substanz, welche nach Felix d'Arcet sich in sehr beträchtlicher Menge mit der holländischen Flüssigkeit erzeugt und der er den Namen Chlorätherol gegeben hat, gehört durchaus nicht der Reaction des Chlors auf das ölbildende Gas an. Sie entsteht aus der Wirkung des Chlors auf den Dampf des Aethers, womit das ölbildende Gas stark beladen ist, wenn man es nicht durch concentrirte Schwefelsäure streichen lässt.

---

## IV.

## *Ueber die Chlorschwefelsäure und das Sulfamid.*

Von

V. REGNAULT, Bergingenieur.

(*Ann. de Chim. et de Phys. Oct. 1838. p. 170.*)

Man erhält diese Zusammensetzung in beträchtlicher Menge, wenn man in einen Ballon trocknes Chlor und ölbildendes Gas

zusammen eintreten lässt, welches letztere Gas man durch 2 mit concentrirter Schwefelsäure gefüllte Flaschen leitete. Das ölbildende Gas muss aus einem Gemenge von 1 Theil so sehr als möglich concentrirtem Alkohol und 6 Theilen Schwefelsäure von 66° bereitet werden. Auf diese Weise kommt das Gas sehr trocken und mit einer bedeutenden Menge schwefliger Säure gemengt mit dem Chlor zusammen. Die Reaction der Gase erfolgt unter einer bedeutenden Temperaturerhöhung, und es condensirt sich eine ausserordentlich bewegliche Flüssigkeit von lebhaftem und erstickendem Geruche. Diese Flüssigkeit ist ein Gemenge von holländischer Flüssigkeit und der neuen Substanz, der ich den Namen *Chlorschwefelsäure* gebe. Die Verhältnisse der beiden Flüssigkeiten sind je nach den verschiedenen Perioden der Operation veränderlich. Gegen das Ende der Operation erzeugt sich die Chlorschwefelsäure in grösserer Menge.

Diese Flüssigkeit, in Wasser gebracht, fällt anfangs zu Boden in Gestalt öliger Tropfen, bald aber löst sie sich unter Temperaturerhöhung auf, und die holländische Flüssigkeit scheidet sich unverändert ab. Die Chlorschwefelsäure zersetzt bei ihrer Auflösung in Wasser 1 At. Wasser und wandelt sich in Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure um. Die Zersetzung erfolgt in einer Kaliauflösung weit schneller. Diese Reaction zeigt hinreichend, dass die Chlorschwefelsäure durch Verbindung von 1 At. schwefliger Säure mit 2 At. Chlor gebildet wurde.

Ich suchte die Verbindung dieser beiden Gase direct zu bewirken, aber keiner in dieser Absicht angestellten Versuche gelang.

Ich liess die beiden Gase in denselben Apparat treten, worin die Verbindung bei Anwesenheit des ölbildenden Gases bewirkt wurde, ich erhielt aber keine Spur eines Productes. Ich brachte alsdann die beiden Gase in eine mit Stücken Glas angefüllte Glasröhre, welche allmählig bis zum Rothglühen erhitzt worden war. Es fand aber keine merkliche Wirkung statt. Auch gelang es mir eben so wenig, als ich statt der Glasstücke Platinschwamm gebrauchte.

Ein Gemenge von Chlor und schwefliger Säure wurde mehrere Tage lang der Wirkung der Sonnenstrahlen in einem

fest verschlossenen Flasche ausgesetzt, ohne dass man die geringste Veränderung bemerken konnte.

Die Verbindung des Chlors mit der schwefligen Säure wird daher blos durch die Thatsache der Reaction des Chlors auf das ölbildende Gas und durch die Erzeugung der holländischen Flüssigkeit bestimmt. Man kann selbst sagen, dass die Erzeugung dieser letztern Flüssigkeit durch die Verbindung des Chlors mit der schwefligen Säure bestimmt wird. Denn ich habe die Bemerkung gemacht, dass die Reaction des Chlors auf den Doppeltkohlenwasserstoff nicht stattgefunden hatte, wenn die beiden Gase vollkommen trocken waren, wenigstens bei zerstreutem Lichte. Daher äussert das Chlor, wenn die Gase trocken sind, keine Wirkung auf die schweflige Säure, eben so wenig auf den Doppeltkohlenwasserstoff; bringt man es aber mit den beiden Gasen zugleich zusammen, so findet sogleich eine Reaction statt und es bildet sich holländische Flüssigkeit und Chlorschwefelsäure.

Es ist mir unmöglich gewesen, die Chlorschwefelsäure von der holländischen Flüssigkeit, mit der sie gemengt ist, abzuscheiden. Diese beiden Flüssigkeiten sieden fast bei derselben Temperatur. Die Chlorschwefelsäure ist etwas flüchtiger, sie siedet gegen 75°.

Das Gemenge der beiden Flüssigkeiten, so wie es aus dem Ballon kommt, in dem es sich erzeugt hat, enthält Chlor oder schweflige Säure aufgelöst. Man reinigt dasselbe durch Destillation, indem man die ersten Portionen entfernt.

Die Analyse der Flüssigkeit wurde leicht auf folgende Weise angestellt. Ein bekanntes Gewicht von Flüssigkeit, die in einer fest verschlossenen Kugel enthalten war, wurde in eine Flasche mit eingeschliffenem Stöpsel gebracht, welche eine gewisse Menge einer Aetzkaliauflösung enthielt. Die Flasche wurde verschlossen und stark geschüttelt, um die Kugel zu zerbrechen. Die Chlorschwefelsäure zersetzte sich augenblicklich beim Zusammentreffen mit der alkalischen Flüssigkeit, während die holländische Flüssigkeit keine Veränderung erlitt. Man brauchte nachher blos die in der Flüssigkeit aufgelöste Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure zu bestimmen.

1,308, durch Kali zersetzt, gaben 0,720 Chlorsilber, woraus sich 32,44 Chlor ergiebt.

1,478 gaben 1,603 schwefelsauren Baryt, woraus sich 29,84 schweflige Säure ergiebt.

Man erhält daher für die Zusammensetzung der Chlorschwefelsäure:

| | | |
|---|---|---|
| Chlor | 32,44 | 52,1 |
| Schweflige Säure | 29,84 | 47,9 |
| | 62,28 | 100,0. |

Die Formel $SO_2Cl_2$ giebt:

| | | |
|---|---|---|
| 2 At. Chlor | 442,6 | 52,5 |
| 1 - schweflige Säure | 401,2 | 47,5 |
| | 813,8 | 100,0. |

Das Gemenge der beiden Flüssigkeiten enthält daher:

| | |
|---|---|
| 62,28 | Chlorschwefelsäure, |
| 37,72 | holländische Flüssigkeit, |
| 100,00. | |

0,996 gaben 0,135 Wasser und 0,326 Kohlensäure. Hieraus folgt:

| | |
|---|---|
| Wasserstoff | 1,51 |
| Kohlenstoff | 9,05. |

Die 37,72 holländische Flüssigkeit hätten geben müssen:

| | |
|---|---|
| Wasserstoff | 1,51 |
| Kohlenstoff | 9,29. |

Eine von einer andern Operation herrührende Flüssigkeit gab mir folgende Resultate:

1,646 gaben 1,395 schwefelsauren Baryt.

0,993 gaben 1,030 Chlorsilber.

Hieraus folgt:

| | | |
|---|---|---|
| Chlor | 25,59 | 52,32 |
| Schweflige Säure | 23,32 | 47,68 |
| | 48,91 | 100,00. |

Eine dritte an Chlorschwefelsäure reichere Flüssigkeit lieferte folgende Resultate:

0,891 gaben 1,095 schwefelsauren Baryt.

0,835 gaben 1,256 Chlorsilber.

Hieraus ergiebt sich:

| | | |
|---|---|---|
| Chlor | 37,11 | 52,32 |
| Schweflige Säure | 33,82 | 47,68 |
| | 70,93 | 100,00. |

Bleibt holländische Flüssigkeit übrig 29,07.

1,173 gaben 0,131 Wasser und 0,303 Kohlensäure. Hieraus ergiebt sich:

...rstoff 1,24
...nstoff 7,14.

...ändische Flüssigkeit enthalten:

Wasserstoff 1,17
Kohlenstoff 7,17.

...tere Flüssigkeit, deren Zusammensetzung durch ...ehenden Analysen völlig festgestellt war, wurde ..., um die Dichtigkeit des Dampfes der Chlorschwefel...ung zu bestimmen. Diese Bestimmung wurde ohne Schwie...keit nach Gay-Lussac's Verfahren vorgenommen, wobei ch sehr trocknes Quecksilber anwendete. Da die Dichtigkeit des ...mpfes der holländischen Flüssigkeit völlig bekannt war, so ... sich aus den Resultaten des Versuches die Dichtigkeit des ...mpfes der Chlorschwefelsäure leicht ableiten.

Gewicht der Flüssigkeit 0,823 = $\begin{cases} C_4 H_8 Cl_4 & 0,239 \\ S\ O_2 Cl_2 & 0,584. \end{cases}$

| | |
|---|---|
| Barometerstand | 0,760 M. |
| Steigen des Quecksilbers | 0,048 M. |
| Gasvolumen | 215 Cubikcent. |
| Temperatur | 96,5°. |

Hieraus ergiebt sich:

| | |
|---|---|
| Gewicht des Liters Dampf | 6,109 |
| Dichtigkeit des Dampfes | 4,703. |

Die Dichtigkeit stimmt mit folgender durch Berechnung be...mter überein:

| | |
|---|---|
| 1 Vol. schweflige Säure | 2,21162 |
| 1 - Chlor | 2,44033 |
| Dichtigkeit | 4,65195. |

Daher entsteht die Chlorschwefelsäure aus der Verbindung ... 1 Vol. schwefliger Säure und 1 Vol. Chlor, indem beide ...lumina zu einem einzigen condensirt werden. Sie entspricht ...ichtlich ihrer Zusammensetzung und ihrer Verdichtungsweise ...r Schwefelsäure. Es ist Schwefelsäure, in welcher 1 Aeq. ...erstoff durch 1 Aeq. Chlor ersetzt ist. Wirklich erhält man ...r die Schwefelsäure

| | |
|---|---|
| 1 Vol. schweflige Säure | 2,21162 |
| ½ - Sauerstoff | 0,55130 |
| Dichtigkeit der Schwefelsäure | 2,76292. |

Die Chlorschwefelsäure ist eine dem Chlorkohlenoxydgas ...loge Verbindung. Sie ist hinsichtlich ihrer Beziehung zur

schwefligen Säure und zur Schwefelsäure das, was dieses letztere Gas in Beziehung auf Kohlenoxyd und Kohlensäure ist.

Folgendes sind die hauptsächlichsten Eigenschaften der Chlorschwefelsäure.

Beim Zusammentreffen mit Wasser zersetzt sie sich schnell und erzeugt Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure. Die Zersetzung ist bei Gegenwart von Alkohol weit lebhafter. Jeder Tropfen, welcher in Alkohol fällt, erzeugt ein Geräusch wie in Wasser getauchtes rothglühendes Eisen. Es entwickelt sich eine beträchtliche Menge von einem Gase, welches einen sehr stechenden Geruch, wahrscheinlich von Chlorwasserstoffäther, hat, und die Flüssigkeit enthält viel Aetherschwefelsäure.

Aether zersetzt sie gleichfalls, aber weit langsamer.

Sie erhitzt sich mit Holzgeist und das Gemenge enthält viel Schwefelmethylensäure und Chlorwasserstoffsäure.

Der Methylenäther scheint keine Wirkung auf die Chlorschwefelsäure zu haben, wenigstens streicht dieses Gas durch die Flüssigkeit, ohne eine merkliche Erhöhung der Temperatur zu bewirken und ohne sich darin in sehr beträchtlicher Menge aufzulösen.

Wasserfreier Baryt und Kalk haben gleichfalls keine Wirkung auf die Chlorschwefelsäure. Sie kann über diesen Substanzen, wenn sie völlig trocken sind, destillirt werden, ohne eine Veränderung zu erleiden. Aber die Basen werden glühend, wenn man sie in den Dampf dieser Verbindung bringt.

Trocknes Ammoniak äussert eine merkwürdige Wirkung, welche in dem folgenden Abschnitte untersucht werden soll.

*Wirkung des trocknen Ammoniakgases auf die Chlorschwefelsäure.*

Die Chlorschwefelsäure erhitzt sich stark in trocknem Ammoniakgas; es bildet sich ein dicker weisser Dampf, welcher sich zu einem weissen amorphen Pulver verdichtet. In den Theilen der Flasche, wo sich die Flüssigkeit in grösserer Menge befindet, steigt die Temperatur so, dass die Substanz eine Art von Schmelzung erleidet, und sie nimmt alsdann eine mehr oder weniger dunkelgelbe Farbe an. Um eine einfache Reaction zu erzeugen, ist es angemessen, die Flasche, in der die Verbindung erfolgt, kalt zu erhalten. Damit die ganze Chlorschwe-

felsäure gesättigt wird, ist es erforderlich, die an den Wänden der Flasche anhangende Substanz loszumachen und sie 24 Stunden lang in einer Atmosphäre von Ammoniakgas zu lassen. Man bringt sie nachher einige Stunden in den luftleeren Raum über Schwefelsäure.

Diese Substanz zieht sehr begierig Feuchtigkeit an und schmilzt schnell.

Ihre Analyse gab mir folgende Resultate:

0,745, mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,413 Wasser.

0,885, mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 89 Cubikc. Stickstoffgas bei 18° und einem Luftdrucke von 0,760 M.

0,717 gaben 1,011 Chlorsilber.

0,900, in einem Platintiegel mit einem Gemenge von chlorsaurem Kali und kohlensaurem Natron erhitzt, gaben nachher mit Chlorbaryum 1,037 schwefelsauren Baryt.

Fasst man diese Resultate zusammen, so erhält man folgende Zusammensetzung:

| | |
|---|---|
| Wasserstoff | 6,16 |
| Stickstoff | 27,92 |
| Chlor | 34,78 |
| Schweflige Säure | 31,82 |
| | 100,68. |

Die Formel $SO_2Cl_2 + 2N_2H_6$ giebt:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 12 At. | Wasserstoff | 74,88 | 5,88 |
| 4 - | Stickstoff | 354,08 | 27,81 |
| 1 - | schweflige Säure | 401,16 | 31,54 |
| 2 - | Chlor | 442,65 | 34,77 |
| | | 1272,77 | 100,00. |

Es fragt sich nun, ob diese Zusammensetzung aus der einfachen Verbindung der Chlorschwefelsäure mit Ammoniak entsteht, oder ob eine verwickeltere Reaction stattfindet. Die Eigenschaften der Substanz gestatten es, diess schnell zu entscheiden.

Wirklich fällt, wenn man in die Auflösung der Ammoniakverbindung salpetersaures Silberoxyd bringt, alles Chlor als Chlorsilber nieder. Diess beweist, dass das Chlor darin als chlorwasserstoffsaures Ammoniak existirt. Bringt man nachher in die filtrirte Flüssigkeit salpetersauren Baryt, so erhält man nicht die geringste Trübung. Nur erst, wenn man die Flüssigkeit, nachdem man sie sauer gemacht hat, lange sieden lässt, setzt sich schwefelsaurer Baryt ab.

[illegible] wurden in Wasser aufgelöst, das durch [illegible] angesäuert war, nachher Chlorbaryum zu-[illegible] nicht den geringsten Niederschlag gab. Die [illegible] wurde durch Sieden schnell trübe und setzte schwe-[illegible] Baryt ab. Aber nach 24 Stunden lang fortgesetztem Sieden gab sie nur noch 1,205 schwefelsauren Baryt, d. h. etwas mehr als die Hälfte der Menge, die sie hätte geben müssen, wenn der ganze Schwefel in Schwefelsäure umgewandelt worden wäre. Dampft man nachher bis zur Trockne ab, glüht den Rückstand und behandelt ihn mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, so erhält man den übrigen schwefelsauren Baryt.

Das Platinchlorid scheidet nur die Hälfte des Ammoniaks ab, die, welche mit der Chlorwasserstoffsäure verbunden ist.

0,452 von der Ammoniakverbindung wurden in einer sehr kleinen Menge Wasser aufgelöst, es wurde Platinchlorid hineingebracht, nachher bei einer sehr gelinden Wärme abgedampft und der Rückstand wieder mit Alkohol behandelt. Das Doppelsalz von chlorwasserstoffsaurem Ammoniak und chlorwasserstoffsaurem Platin gab nach dem Glühen 0,517 Platin, welche 19,56 p. C. Ammoniak entsprechen. Das ist etwas mehr als die Hälfte des in der Substanz enthaltenen Ammoniaks.

Diese Reactionen setzen es ausser Zweifel, dass man die Ammoniakverbindung als auf folgende Weise zusammengesetzt betrachten muss.

$$S O_2 N_2 H_4 + H_2 Cl_2 . N_2 H_6 .$$

Es ist folglich ein Gemenge von Salmiak und einer neuen Zusammensetzung, $S O_2 . N_2 H_4$, welche das dem Oxamide entsprechende *Sulfamid* ist. Indem das Ammoniak auf die Chlorschwefelsäure reagirt, zersetzt es dieselbe in Chlor und schweflige Säure. 1 At. Ammoniak wird in Amid $N_2 H_4$ zersetzt, welches sich mit der schwefligen Säure verbindet, um Sulfamid zu bilden, und in Wasserstoff, welcher mit dem Chlor Chlorwasserstoffsäure bildet und sich mit 1 At. Ammoniak zu Salmiak verbindet.

Es gelang mir nicht, das Sulfamid von dem chlorwasserstoffsauren Ammoniak völlig abzuscheiden, mit dem es gemengt ist. Diese beiden Körper sind fast gleich löslich im Wasser und Alkohol, und lassen sich durch Krystallisiren nur sehr unvollkommen trennen.

Das Sulfamid zieht sehr begierig Wasser an, es nimmt dasselbe schnell aus der feuchten Luft auf. In dieser Beziehung weicht es ganz von dem Producte $SO_3 . N_2H_6$ ab, welches aus der Verbindung der wasserfreien Schwefelsäure mit trocknem Ammoniakgas entsteht, und das einige Chemiker als ein *gewässertes Sulfamid*, $SO_2 . N_2H_4 + H_2O$, betrachten.

Das in Wasser aufgelöste Sulfamid scheint bei gewöhnlicher Temperatur, selbst nach sehr langer Zeit, keine Veränderung zu erleiden. Eine durch Chlorwasserstoffsäure sauer gemachte und mit Chlorbaryum gemengte Auflösung dieser Substanz wurde länger als einen Monat in einer verstöpselten Flasche aufbewahrt, ohne dass man in der Flüssigkeit eine merkliche Trübung bemerken konnte. Bei der Siedhitze wandelt sich das Sulfamid langsam in gewöhnliches schwefelsaures Ammoniak um. Die Anwesenheit einer starken Säure beschleunigt diese Umwandlung. Die ätzenden Alkalien, selbst in ziemlich concentrirter Auflösung, bedürfen einer sehr langen Zeit, um das Sulfamid in schwefelsaures Ammoniak umzuwandeln. Eine Auflösung von Sulfamid, mehrere Stunden mit Aetzkali gekocht, gab nach ihrer Sättigung durch Chlorwasserstoffsäure nur einen sehr geringen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt.

### *Wirkung des trocknen Ammoniakgases auf Chlorkohlenoxydgas.*

Die Wirkung, welche trocknes Ammoniakgas auf die Chlorschwefelsäure äussert, veranlasste mich von Neuem zu untersuchen, was vorgeht, wenn man dieses Gas auf Chlorkohlenoxydgas wirken lässt. Bekanntlich verbindet sich in diesem Falle 1 Vol. Chlorkohlenoxydgas mit 4 Vol. Ammoniakgas. Diess giebt für die Zusammensetzung die Formel $CO, Cl_2 + N_2H_6$. Diese Verbindung wurde als ein wirkliches Salz betrachtet, welches durch das Phosgengas und Ammoniak gebildet wird. Daher erhielt dieses Gas den Namen Chlorkohlensäure. Es wird angenommen, dass dieses Ammoniaksalz bei seiner Auflösung in Wasser sich in kohlensaures und chlorwasserstoffsaures Ammoniak umwandelt.

Wenn die Reaction des Ammoniaks auf das Phosgengas derjenigen analog ist, welche es auf die Chlorschwefelsäure äussert, so muss man annehmen, dass das zusammengesetzte

Product dargestellt wird durch die Formel $CO, N_2H_4 + N_2H_6, H_2Cl_2$, und dass es als ein Gemenge von Salmiak und Carbonamid betrachtet werden muss. Nun ist aber zufolge der allgemein angenommenen Ansicht der Harnstoff dieses Carbonamid. Daher muss, allen Analogien zufolge, die Wirkung des trocknen Ammoniaks auf das Chlorkohlenoxydgas Salmiak und Harnstoff erzeugen.

Ich bereitete das Chlorkohlenoxydgas dadurch, dass ich blos in eine sehr trockne Flasche Chlor und Kohlenoxydgas leitete, wobei ich blos Sorge trug, das letztere Gas im Ueberschusse zutreten zu lassen. Die verstöpselten Flaschen wurden nachher einige Stunden dem zerstreuten Lichte ausgesetzt. Nach Verlauf dieser Zeit war das Gemenge gänzlich entfärbt. Es wurde nachher trocknes Ammoniakgas hineingeleitet, bis der Geruch dieses Gases sich sehr deutlich ausserhalb der Flasche bemerklich machte. Das zusammengesetzte Product wurde einige Zeit einer Ammoniakatmosphäre ausgesetzt, nachher in den luftleeren Raum über Schwefelsäure gebracht.

Folgendes sind die Eigenschaften dieser Verbindung. Sie zerfliesst nicht an der Luft, löst sich leicht in Wasser und etwas verdünntem Alkohol auf, ist unlöslich in Aether.

Bringt man in ihre wässerige Auflösung salpetersaures Silberoxyd, so wird alles Chlor als Chlorsilber gefällt. Wenn man aber in die filtrirte Auflösung nachher eine Säure in kleinen Portionen bringt, so bemerkt man anfangs kein Aufbrausen. Nur erst, wenn die Säure concentrirter ist, wird die Entwikkelung von Kohlensäure etwas bedeutender.

Giesst man concentrirte Salpetersäure auf die in einer sehr geringen Menge Wasser aufgelöste Ammoniakverbindung, so erhält man ein eben so lebhaftes Aufbrausen, wie diese Säure bei dem gewöhnlichen kohlensauren Ammoniak erzeugt, und es bildet sich keine krystallinische Verbindung. Diess beweist, dass sich kein Harnstoff in der Flüssigkeit befindet. Ich habe mich übrigens überzeugt, dass, wenn man in dieselbe mit Salpetersäure übersättigte Flüssigkeit einige Tropfen einer Harnstoffauflösung bringt, sich sogleich ein krystallinischer Niederschlag bildet. Dasselbe Aufbrausen zeigt sich, wenn man eine andere concentrirte Mineralsäure, Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure, auf die Ammoniakverbindung giesst. Gebraucht man aber

diese Säuren im verdünnten Zustande, oder bedient man sich gewöhnlicher Essigsäure oder Oxalsäure, so erfolgt kein merkliches Aufbrausen, selbst wenn die Säure im grossen Ueberschusse zugesetzt wird. Nur erst nach Verlauf einer mehr oder weniger langen Zeit bemerkt man einige Blasen Kohlensäure in der Flüssigkeit aufsteigen.

Die Auflösung der Ammoniakverbindung, mit Ammoniak übersättigt, giebt mit Chlorbaryum keinen Niederschlag. Das in einer zugestöpselten Flasche enthaltene Gemenge wird nach einigen Tagen kaum getrübt.

Diese Reactionen zeigen deutlich, dass durch die Wirkung des trocknen Ammoniakgases auf das Chlorkohlenoxydgas sich ein Gemenge von Salmiak und *Carbonamid* bildet, welches letztere kein Harnstoff ist. Man erkennt leicht den Grund des Unterschiedes zwischen diesen beiden isomerischen Zusammensetzungen, wenn man das Atom des Carbonamids als aus $CO, N_2 H_4$ und das Atom des Harnstoffes als aus $C_2 O_2 N_4 H_8$ gebildet betrachtet. Diess stimmt mit dem überein, was wir von der Sättigungscapacität des Harnstoffes, als organische Basis betrachtet, wissen.

---

Vergebens suchte ich die Chlorschwefelsäure mit den oxydirten trocknen Basen oder mit elektro-positiven Chlorüren zu verbinden. Es war mir wahrscheinlich, dass dieser Körper keine sauren Eigenschaften besitzt, und der Name *Chlorschwefelsäure* ist demnach vielleicht nicht sehr passend. Wenn ich ihn so genannt habe, so geschah es blos, um die Aufmerksamkeit auf das Verhältniss der Zusammensetzung zu lenken, welches zwischen dieser Substanz und der Schwefelsäure besteht.

Die Existenz der Chlorschwefelverbindung $SO_2, Cl_2$ scheint mir alle Zweifel zu heben, welche man noch in Betreff der Zusammensetzung der Substanzen hegen könnte, die man nach Rose chromsaures Chromsuperchlorid, wolframsaures Wolframchlorid, molybdänsaures Molybdänsuperchlorid nennt. Die Chromsäure, Wolframsäure und Molybdänsäure zeigen dieselbe Zusammersetzung wie die Schwefelsäure, sie sind isomorph mit dieser Säure, und eben so wie die Schwefelsäure können sie 1 Aeq. Sauerstoff gegen 1 Aeq. Chlor austauschen und Chlorchromsäure, Chlorwolframsäure u. s. w. bilden, welche der Chlor-

[illegible] ihrer Zusammensetzung und der Ver-
[illegible] entsprechen. Uebrigens muss ich
[illegible] Erste ist, welcher die Zusammen-
[illegible] Chromsuperchlorids unter diesem Ge-
[illegible].

[illegible] nur einige Glieder einer Reihe von Chlor-
[illegible] in der Folge eine grössere Ausdehnung
[illegible] und wenn man diese Substanzen mit trock-
nem [illegible] behandelt, so kann man hoffen, eine Reihe
[illegible] zu erhalten.

---

## V.

## *Ueber die Zerlegung des Alkohols und Aethers durch Cyan.*

Von

R. F. MARCHAND.

Vor einiger Zeit haben **Pelouze** und **Richardson** die Zerlegung untersucht, welche eine wässerige Auflösung von Cyan, sich selbst überlassen, erleidet *). Die Stoffe, welche sich dabei bilden, sind namentlich *Harnstoff*, *Cyanwasserstoff*, *Kohlensäure*, [illegible], Ammoniak und eine *schwarze Substanz*, für welche sie die wahrscheinliche Formel $C_8 N_8 H_8 O_4$ aufgestellt haben. -- Man erhält von dieser Substanz, welche sich auch bei der freiwilligen Zersetzung der Blausäure bildet, nur eine sehr geringe Quantität; doch überzeugt man sich leicht, dass es eine Säure ist.

Dieselben Producte, obwohl nicht allein, bilden sich auch bei der Zersetzung von Aether und Alkohol, welche mit Cyangas gesättigt sind. Anfangs vermuthete ich, dass diese Flüssigkeiten diese Zerlegung nur erlitten, wenn sie Wasser enthielten, namentlich da es eine bekannte Erfahrung ist, dass sich eine alkoholische Auflösung von Blausäure viel länger erhält als eine wässerige. Ich sättigte daher *völlig wasserfreien* Alkohol und Aether mit trocknem Cyangase und fand nach 6—8 Wochen die schwarze Substanz auf dem Boden abgesetzt, den

*) Annal. Bd. VIII S. [illegible]

lerach nach Cyan verschwunden und an dessen Stelle den der Harnsäure getreten.

Harnstoff fand sich in beiden Flüssigkeiten in Menge.

Einige Flaschen waren sehr vollkommen verschlossen gewesen und vor dem Zutritte der Luft sorgfältig bewahrt worden; andere waren häufig geöffnet. In jenen war die Bildung der Zersetzungsproducte, für deren Menge die schwarze Substanz gewissermaassen einen Maassstab abgiebt, viel langsamer vorgeschritten als in diesen; es ist daher nicht unwahrscheinlich, dass die Anwesenheit von freiem Sauerstoff der Zersetzung günstig ist. Man findet den Harnstoff in der Flüssigkeit aufgelöst, sowohl beim Alkohol als auch beim Aether, welcher war im wasserfreien Zustande sehr wenig Harnstoff nur zu lösen vermag; doch tragen die andern gleichzeitig gebildeten Producte dazu bei, den Harnstoff in dem Gemenge löslich zu machen. Die Menge dieser Stoffe kann man vermehren, wenn man, sobald alles Cyan zersetzt ist, die Flüssigkeit von Neuem damit sättigt und abermals eine Zersetzung abwartet. Es gehört eine sehr grosse Menge Cyan dazu, um eine kleine Menge Aether zu zersetzen, und die Sättigung mit diesem Gase muss sehr oft wiederholt werden, um eine einigermaassen bedeutende Menge Harnstoff zu erhalten.

---

## VI.
## *Ueber den Gismondin.*

Von

Prof. v. KOBELL.

Unter dem Namen *Gismondin* kennt man seit längerer Zeit ein Mineral, über welches die Mineralogen bis jetzt noch nicht vollkommen einig sind, obwohl es sehr frisch und hinlänglich rein vorkommt, um constante Charaktere zu zeigen.

Nach Monticelli *) ist die Krystallisation des Gismondins vom Capo di Bove bei Rom tesseral und seine Formen sind das Octaëder und Rhombendodekaëder, das letztere oft zu ei-

*) *Prodromo della Mineralogia Vesuviana di T. Monticelli et di N. Covelli.*

nem vierseitigen Prisma verlängert. Carpi *) hat eine Analyse davon bekannt gemacht, welche folgende Resultate ergiebt:

| | |
|---|---|
| Kieselerde | 41,4 |
| Kalkerde | 48,6 |
| Thonerde | 2,5 |
| Talkerde | 1,5 |
| Eisenoxydul | 2,5 |
| Verlust | 3,5 |
| | 100,0. |

Seitdem scheinen damit keine quantitativen Analysen angestellt worden zu sein.

Nach Brooke ist die Krystallisation quadratisch und die Winkel der vorkommenden Pyramide sind 122° 54′ am Scheitel und 85° 2′ am Rande. —

Seit der Entdeckung des Kalkharmotoms hat man öfters den Gismondin mit ihm verglichen, und L. Gmelin hat ihn zuerst zu jener Species gerechnet und aus seinem chemischen Verhalten geschlossen, dass auch der sogenannte Zeagonit und der Abrazit dahin gehören. Die Identität der letztern, so wie des Aricit und Phillipsit mit dem Gismondin ist weiter von krystallographischer Seite durch Brooke dargethan worden, so dass von den meisten Mineralogen der Gismondin als eine Varietät des Kalkharmotoms angesehen wird.

Nach der neuesten sehr vollständigen Abhandlung von Köhler **) über die Harmotome ist die Krystallisation des Kalk- und Barytharmotoms sehr ähnlich, sowohl was die Winkel betrifft als die Art der Zwillings- und Drillingsbildungen.

Indessen macht Köhler, obwohl er den sogenannten Phillipsit vom Vesuv zum Kalkharmotom rechnet und auch Capo di Bove als einen Fundort desselben angiebt, doch einen Unterschied zwischen diesen Mineralien und dem Gismondin (Abrazit, Zeagonit), worunter er ein hartes Zirkon ähnliches Mineral versteht. —

Durch die Güte des Herrn Medicis-Spada, eines sehr eifrigen Mineralogen in Rom, wurde ich mit einer schönen Suite aller Gismondin-Varietäten versehen, welche am Capo di

*) *Osservazioni chimico-mineralogiche sopra alcune sostanze, che si trovano nella lava di Capo di Bove.*

**) Poggend. Ann. Bd. 37. 561 ff.

Bové vorkommen; eben so mit einem hinlänglich reinen Material, um eine quantitative Analyse anzustellen. Die Resultate meiner Beobachtungen und Untersuchungen hierüber sind folgende.

Die Krystalle des Gismondins sind scheinbar denen des Harmotoms sehr ähnlich, doch bemerkt man an den Gestalten, welche man für einfache Zwillinge nehmen kann, niemals einspringende Winkel an den Seiten. Gewöhnlich zeigen sie die Verwachsung, welche Köhler als 2 Zwillinge mit rectwinklig gekreuzten Hauptaxen ansieht, oder als 3 so gestellte Zwillinge, wie solche zu Annerode, auf dem Kaiserstuhl, auf dem Habichtswalde, zu Dembia in Schlesien und zu Andreasberg vorkommen.

Die Winkel der scheinbaren Quadratpyramide fand ich annähernd 121°, wie am Harmotom. Genau lassen sich die Gismondinkrystalle nicht messen, da sie, wie zwar alle Krystalle, die man gewöhnlich für einfache Individuen ansieht, Aggregate von Individuen, aber keine sehr regelmässigen sind. Uebrigens spiegeln die Flächen *p*. (Fig. 1.) mit den Flächen *m'* vom Prisma des zweiten Zwillings und *p'* mit *m* so gleichzeitig, dass es scheint, als betrage der Winkel zweier am Scheitel gegenüberliegender p Flächen 90°, wonach der Scheitelkantenwinkel der (Zwillings-) Pyramide 120° wäre; ein Fall, der durch Verwachsung entstehen kann, wenn statt der gewöhnlich nach aussen zu liegen kommenden schmalen (bei Köhler mit *q* bezeichneten) Flächen der Prismen die breiten (*o*) Flächen nach aussen gewendet sind; wie denn auch ein solcher Harmotomkrystall von Sirkwitz von Haidinger beobachtet wurde.

Eigenthümlich ist den Gismondinkrystallen, dass sie sehr häufig 2 gegenüberliegende Flächen der (Zwillings-) Pyramide, wie die Figur zeigt, bedeutend ausgedehnt haben, so dass am Scheitel eine Kante entsteht. Dadurch geschieht es zuweilen, dass ein scheinbar einfacher quadratisch-pyramidaler Krystall von Winkeln von 120° und 90° entsteht, welcher nach dem bisher Angeführten aus 4 Individuen besteht, wenn nämlich die durch die Flächen *m* gebildeten einspringenden Winkel und natürlich diese Flächen selbst verschwinden. —

Die Härte des Gismondins wird zu 7 und 7,5, also der des Quarzes gleich, angegeben. Die Härte des Kalk- und Barytharmotoms steht zwischen 4 und 5. Die Härte der von

nem vierseitigen Prisma verlänger
lyse davon bekannt gemacht, welc

Kieselerde
Kalkerde
Thonerde
Talkerde
Eisenoxydul
Verlust

Seitdem scheinen damit keir
gestellt worden zu sein.

Nach Brooke ist die Krys
Winkel der vorkommenden Pyra
tel und 85° 2′ am Rande. —

Seit der Entdeckung d
den Gismondin mit ihm v
zuerst zu jener Species
Verhalten geschlossen,
der Abrazit dahin ge
des Aricit und Phill
stallographischer S
dass von den m
rietät des Kalk
Nach de
ler **) üb
und Baryt ... Spuren
trifft als ... Natron
J ... Wasser
lipsit
di ... diese Mischung merklic
... nicht, so stellte ich eine zw
...lben Resultate gab *), nämli

Kieselerde
Thonerde
Kalkerde
Kali (als Verlus
Wasser

*) Bei einer dritten bestimmte i
und erhielt von ersterer 42,4; von l

mir untersuchten Proben kommt mit der letztern Angabe i ein. Da ich nicht zweifeln konnte, den ächten Gismondin, das Mineral, welches in Rom und Neapel unter diesem N bekannt ist, vor mir zu haben, so machte ich mehrere suche, mir die verschiedenen Angaben über seine Härte z klären. Ich wurde dabei auf einen sonderbaren Umstand merksam. Wenn man nämlich mit der Spitze eines kegı migen Gismondinbüschels oder mit dem Scheiteleck der Z lingspyramide eines Krystalles von Barytharmotom ebene chen von den Mineralien der Mohs'schen Scale zu ritzen sucht, so findet man, dass nicht nur der Apatit, sondern der Orthoklas, ja selbst der Quarz ziemlich deutlich g werden; vergleicht man aber das Verhalten auf der Feile zeigen sich diese Mineralien nicht einmal oder höchster hart wie Apatit. Auf dieselbe Weise geprüft, ist also der mondin in der Härte von Harmotom nicht verschieden. — spec. Gew. giebt Breithaupt zu 2,18 an. Es kommt mit dem des Kalkharmotoms überein.

Der Gismondin wird sehr leicht und vollkommen von S säure aufgelöst. Die Auflösung giebt beim Abdampfen vollkommene Gallerte.

Die Analyse ist sehr einfach. Die Resultate waren:

| | |
|---|---|
| Kieselerde | 42,60 |
| Thonerde | 25,50 |
| Kalkerde | 7,50 |
| Kali mit Spuren von Natron | 6,80 |
| Wasser | 17,66 |
| | 100,06. |

Da diese Mischung merklich von der des Kalkharmı abweicht, so stellte ich eine zweite Analyse an, welche dieselben Resultate gab *), nämlich:

| | |
|---|---|
| Kieselerde | 42,84 |
| Thonerde | 26,04 |
| Kalkerde | 7,70 |
| Kali (als Verlust) | 5,76 |
| Wasser | 17,66 |
| | 100,00. |

*) Bei einer dritten bestimmte ich nur Kieselerde und Tho und erhielt von ersterer 42,4; von letzterer 26,0 p. C.

Das Mittel der beiden Analysen ist folgendes:

| | | Sauerstoff. | |
|---|---|---|---|
| Kieselerde | 42,72 — | 22,18 — | 7 |
| Thonerde | 25,77 — | 12,03 — | 4 |
| Kalkerde | 7,60 — | 2,13 } — | 1 |
| Kali | 6,28 — | 1,05 } | |
| Wasser | 17,66 — | 15,69 — | 5 |
| | 100,03. | | |

Man kann für diese Analyse die vollkommen passende
[Fo]rmel geben:

$$KSi_4 + 2C\,Si_3 + 12A\,Si + 15Aq,$$

[od]er auch nahe zu, vielleicht richtiger:

$$\left.\begin{matrix}C\\K\end{matrix}\right\} Si_3 + 4A\,Si + 5Aq.$$

Dass Carpi entweder ein anderes Mineral analysirt hat, [od]er die Analyse nicht richtig ist, zeigt sich ganz deutlich. [Wa]s aber die Kalkharmotome betrifft, so haben wir darüber [Ana]lysen von zuverlässigen Chemikern. Sie sind von L. Gmeli[n] und Köhler mit Varietät von Marburg 1 und 2, und von [Kö]hler mit einer Varietät von Kassel 3 angestellt worden; [di]e Resultate waren:

| | 1. | 2. | 3. |
|---|---|---|---|
| Kieselerde | 48,02 — | 50,445 — | 48,222 |
| Thonerde | 22,61 — | 21,783 — | 23,333 |
| Kalkerde | 6,56 — | 6,500 — | 7,222 |
| Kali | 7,50 — | 3,949 — | 3,889 |
| Eisenoxydul | 0,18 — | — — | — |
| Wasser | 16,75 — | 16,815 — | 17,555 |
| | 101,62 | 99,492 | 100,221. |

Die Formel dafür ist, wie Köhler gezeigt hat:

$$\left.\begin{matrix}C\\K\end{matrix}\right\} Si_2 + 4A\,Si_2 + 6Aq.$$

Die Mischung des Gismondins lässt sich also mit der des [Ka]lkharmotoms nicht vereinigen, obwohl sie ihr sehr nache steht. [E]s ist wie mit den Mischungen des Stilbit, Desmin, Epistilbit [un]d andern. Was seine Krystallisation betrifft, so ist es aller[din]gs möglich, dass sie zum quadratischen System gehört, wie [e]s Brooke angenommen hat; denn obwohl man eine grosse [Ä]hnlichkeit mit der Krystallisation des Harmotoms finden kann, [w]enn man im Uebrigen den Gismondin für einen solchen hal[te]n zu müssen glaubt, so ist doch bis jetzt nicht erwiesen, dass [d]ie vorkommenden Pyramiden Zwillingspyramiden seien, wie

denn auch, was ich oben angeführt habe, die einspringenden Winkel an den Prismen fehlen, welche bei den Harmotomkrystallen so häufig vorkommen und ihre Bildung erklären.

---

## VII.

## *Ueber Hemitropien von Kalkspath.*

Von

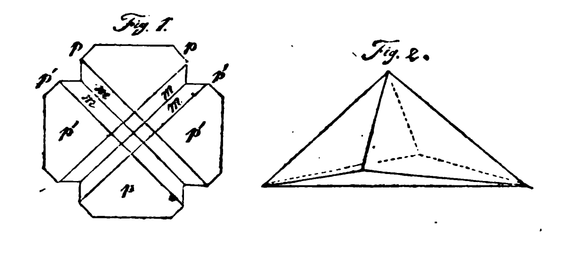
Prof. v. KOBELL.

Es ist bekannt, wie sehr manchmal bei Zwillingen durch Ausdehnung einzelner Flächen die Bildung verborgen und unkenntlich gemacht wird. Einen interessanten Fall dieser Art beobachtete ich an Kalkspathkrystallen von Berchtesgaden. Ich habe die Hemitropien, die dort an Skalenoëdern vorkommen, bereits vor mehreren Jahren bekannt gemacht. Die Drehungsfläche ist parallel der Fläche von — 2 R., des Rhomboëders von 78° 51′ Schtlktw., welches die kürzern Scheitelkanten des Skalenoëders $R_3$ gerade abstumpft, an den beschriebenen Hemitropien selbst aber nicht vorkommt. Vor einiger Zeit erhielt ich derbe Spaltungsstücke von daher, und aus dem einen ragt eine scheinbare Rhombenpyramide hervor, welche durch hemitropische Bildung am primitiven Rhomboëder entsteht. Wenn ein solcher Krystall nicht in andere Masse eingewachsen ist, so ist die Erklärung nicht schwierig, da die Pyramide nur zur Hälfte erscheint und das eine Ende an der Axe nur zwei Flächen zeigt, die sich unter 144° 32′ 18″ zu einander neigen. (Figur 2.)

Es ist nämlich diese Form eine Hemitropie des primitiven Rhomboëders nach dem oben angeführten Gesetze; sie gewinnt aber an einer Seite dadurch das Ansehen einer Rhombenpyramide, dass der einspringende Winkel, welcher dem von 144° 30′ 18 correspondirt, völlig verschwindet. Zwei Scheitelkanten werden daran von den Scheitelkanten des primitiven Rhomboëders selbst gebildet und messen also 105° 5′, die andern entstehen aus dem Durchschnitte der Flächen an der Drehungsebene und ihre Winkel messen 101° 10′. —

Andere schöne Hemitropien von Kalkspath besitze ich von Moldawa. Die Formen sind die Combinationen von $R_3$, — ½

∼ R. Die Drehungsfläche ist eine Fläche von — ½ R.
ei sind die beiden Flächen dieses Rhomboëders, welche
Drehungsebene parallel liegen, stark in die Länge gezogen,
rend die übrigen ganz klein sind. Die Druse, wo diese
ıitropien vorkommen, enthält zugleich noch andere, wo
elbe Combination die basische Fläche zur Drehungsfläche
— An einer Druse aus Derbyshire, deren Krystalle Comb.
4 R, $R_3$ und ∼ R beobachtete ich einen Fall, wo an ei-
auf der basischen Fläche gedrehten Hemitropie an dem ei-
Ende ein anderes halbes Individuum sich anschliesst, wel-
ebenfalls nach demselben Gesetze gegen das Stück ge-
t ist, mit welchem es verwachsen, so dass die beiden En-
des Ganzen die Scheitelkante des Skalenoëders in dersel-
Lage haben, wie bei einem einfachen Individuum und die
pringenden Winkel (6 an der Zahl) abwechselnd oben und
n (Zickzack) um den ganzen Krystall herumliegen. —




## VIII.
## *Ueber Daguerrotypie.*

Von

Dr. A. PETZHOLDT.

Um Lichtbilder zu erhalten, giebt es 2 Methoden, eine gute
eine schlechte. Die erste nennt man Daguerre's Ver-
en, die andere Talbot'sche Manier. Bei der ersten er-
man im Bilde das in der Natur Weisse wiederum weiss,
in der Natur Schwarze ebenfalls schwarz; bei der andern
ımmt man nur Zerrbilder, indem sich hier alles der Natur
egengesetzt verhält. Bei der ersten ist das Verfahren, um
erhaltenen Bilder zu fixiren, d. h. sie dem fernern Einflusse

des Lichtes zu entziehen, eben so einfach als vollkommen; bei der andern ist diess, wenn man die Deutlichkeit der Zeichnung nicht opfern will, ganz unmöglich. Nach der ersten endlich scheint ausser Daguerre und mir noch von Niemandem ein Lichtbild gefertigt worden zu sein; mit der Talbot'schen Manier haben seit ihrer Bekanntmachung Hunderte gearbeitet und gespielt.

Das Recht der Priorität in Darstellung einer vollkommenen Lichtzeichnung bleibt Hrn. Daguerre im Auge jedes Sachverständigen unbestritten, und Talbot's Reclamationen dagegen können nur als übelangebrachte Anmaassung betrachtet und von Solchen unterstützt werden, die von der Sache nichts verstehen.

So wie es aber verschiedene Wege giebt, auf welchen man nach Talbot's Manier Lichtbilder erhalten kann, z. B. aus Chlorsilber, aus Bromsilber, aus einer Auflösung von Guajak in Weingeist u. s. w.; so kann es auch verschiedene Wege geben, auf denen man nach Daguerre's Manier durch das Licht zeichnen lässt, und ob der von mir ausfindig gemachte wirklich der von Daguerre eingeschlagene oder ein anderer sei, ist ungewiss, da Daguerre den seinigen bis jetzt noch nicht bekannt gemacht hat; ja, wenn Daguerre's Aussagen hinsichtlich der Leichtigkeit und Bequemlichkeit, mit welcher die nöthigen Vorkehrungen zu treffen sind, wirklich von ihm selbst herrühren und nicht blos Zusätze der Berichterstatter sind, so ist der von mir gefundene Weg ein anderer. Doch wird diess ja hoffentlich die nächste Zukunft lehren, indem wir nach Verwilligung einer Belohnung Daguerre's von Seiten der französischen Nation das Hinderniss der Veröffentlichung seines Verfahrens auf die Seite geschafft sehen. In diesem letzten Umstande hat man zugleich den alleinigen Grund zu suchen, warum ich meine Erfahrungen, welche ich schon vor mehreren Monaten machte, erst jetzt mittheile. Dass ich sie überhaupt noch mittheile, das liegt namentlich im Urtheile Uebelwollender über meine hierauf bezüglichen Arbeiten, indem diese vermeinen, es sei mein Verfahren von dem ihrigen oder besser Talbot'schen in nichts verschieden, und meine Behauptungen seien unwahr und nur auf den Effect berechnet.

Doch zur Sache.

Die bisherige Annahme, dass reducirtes metallisches Silber

einen verschiedenen Aggregatzustand besitzen könne, je nach der Beschaffenheit des ausfällenden Reductionsmittels, dass es dem zufolge bald weiss, bald braun, bald schwarz erschien, ist falsch. Reducirtes metallisches Silber sieht immer weiss aus, wenn es rein ist, und was man für schwarzes metallisches Silber hielt (wenn man sich eine ähnliche Vorstellung machte wie vom Zustande des Platinmohrs u. s. w.), ist nach meinen Versuchen Silberoxydul.

Es giebt organische Säuren, z. B. Gallussäure, Tanninsäure und mehrere andere, welche beim Zusammentreffen mit salpetersaurem Silberoxyd das Silber nur bis zum Oxydul reduciren, also einen schwarzen Körper ausfällen, während sie bei passender Behandlung unter Einfluss des Lichtes reines weisses metallisches Silber geben. Bestreicht man demnach Papier mit einer Mischung einer Auflösung genannter Säuren und des salpetersauren Silbers (beide Auflösungen in bestimmter Concentration) und überlässt es der Einwirkung des Lichtes, so erhält man weisses metallisches Silber; lässt man es dagegen im vollkommnen Dunkel liegen, so wird es ganz schwarz. Legt man so zubereitetes Papier in eine *Camera obscura* und lässt durch eine Linse mit kurzer Brennweite das Bild irgend eines Gegenstandes darauf fallen, so werden die Lichter des Gegenstandes auf dem Bilde ebenfalls hell und weiss, die Schattenpartien ebenfalls dunkel und schwarz erscheinen. Im ersten Falle bildet sich vorzugsweise metallisches weisses Silber, im letztern schwarzes Oxydul; ein Gemenge beider Körper bildet die Mitteltöne der Zeichnung und wird hervorgebracht durch die correspondirenden Mitteltöne des abzubildenden Gegenstandes. *Corpora non agunt nisi fluida*, d. h., wenn das so zubereitete Papier trocken ist, so kann das Licht nichts mehr wirken, und darin allein besteht die Fixation dieser Lichtbilder.

Da aber die atmosphärische Luft immer mehr oder weniger feucht und mit verschiedenem Gehalte von Schwefelwasserstoffgas versehen ist, so sind die erhaltenen Bilder gegen den Einfluss dieser atmosphärischen Feuchtigkeit und des Schwefelwasserstoffes durch einen Firniss zu schützen. Denn im ersten Falle werden sie durch immer mehr überhand nehmende Reduction von metallischem Silber endlich ganz weiss, im an-

[illegible] ganz schwarz, [illegible] verschwinden.

[illegible] ziemlich kostbare, aber ganz [illegible] im ausgezeichneten [illegible], indem es wegen sei[illegible] der Masse und grosser [illegible] die Anwendung des Vergrösserungs[illegible] ganz abgesehen von einer Menge [illegible] darbietet.

[illegible] Wichtigste meiner Er[illegible] und meinen Absich[illegible] völlig zu genügen [illegible] 1839.

---

## IX.

### [illegible] des amalgamir[illegible] Wasser.

von

W. R. GROVE.

(Compt. rend. T. VIII, p. 1022.)

[illegible] eine Platte aus käuflichem Zink [illegible] welches mit Schwefelsäure, Phos[illegible] versetzt ist, diese unter [illegible] stark angegriffen wird, wäh[illegible] nicht stattfindet. [illegible] Zinkplatte mit einem an[illegible] dieselbe saure Flüssigkeit [illegible] diesem zweiten Metalle aus [illegible], während das Zink sich langsam auflöst.

[illegible] hat nachgewiesen *), dass reines Zink, [illegible] getaucht wird, weniger Was[illegible] als käufliches Zink: er hat daraus geschlos[illegible] des gewöhnlichen Zinks daher [illegible] immer mit andern Metallen legirt sei und

*) [illegible] T. 43. p. 391. (Poggend. Ann. B. XIX, S. 221.) (D. Red.)

ine unendliche Anzahl kleiner voltaïscher Ströme daraus hergehe, in Folge deren das negative Metall eines jeden Paares Wasserstoff entwickele und das positive Metall sich oxyre. Diese Erklärung lässt sich nicht auf die Unangreifbarit der amalgamirten Zinkplatten anwenden, wie Hr. Becquel bemerkt *): „Weshalb bringt das Quecksilber, welches in erührung mit dem Zinke und gesäuerten Wasser ebenfalls ne voltaïsche Säule bilden muss, nicht eine ähnliche Wirkung rvor?“ Ein zufälliger Umstand hat mich darauf geführt, ersuche darüber anzustellen, welche, wie ich glaube, genünd diese Frage beantworten werden. Es war folgende Erheinung, welche wahrscheinlich von vielen Physikern schon obachtet worden ist.

Indem ich mittelst der voltaïschen Säule gesäuertes Wasr zersetzte, hatte ich zufällig einige Quecksilberkügelchen auf m Boden des Gefässes gelassen, welches die Elektroden (Polaht) aus *Platin* einschloss; ich bemerkte, dass, als die negative lektrode das Quecksilber berührte, diese stets amalgamirt wurde. nfangs schrieb ich diese Erscheinung der Reduction einer gengen Quecksilberoxydschicht durch den entstehenden Wasserstoff i; aber indem ich die auf diese Weise amalgamirte negative lektrode mit der positiven Elektrode berührte, wurde diese tztere auch amalgamirt; endlich fand ich, dass das Quecklber, welches im sauren Wasser als negative Elektrode eines ltaïschen Apparats gedient hatte, die Eigenschaft besass, Ein und Platin zu amalgamiren, und dass die Platin-, Eisennd selbst Stahlplatten, welche als negative Elektroden angeendet worden waren, sich mit reinem Quecksilber durch blosn Contact amalgamiren konnten.

Nach mehreren Versuchen erkannte ich, dass diese Wirmg durch die Reduction eines Alkalimetalls hervorgebracht urde, und indem ich mich an den ausserordentlich starken ektro-positiven Zustand des Quecksilbers erinnerte, welches hr schwache Spuren von Kalium, Natrium etc. enthält (eine hatsache, welche von Sir H. Davy beobachtet worden ist), kam ich auf den Gedanken, dass die Unangreifbarkeit des nalgamirten Zinks Wirkung einer Polarisation sei, welche sich

*) *Traité de l'électricité etc. Vol. V. pag. 8.*

[illegible] Quecksilber. Nachdem diese Zeit verflossen [illegible] das Quecksilber mit neuem Metall, und [illegible] Elektrolysirung brachte ich es mit dem s[illegible] [illegible] Wasser in eine Röhre. Das Quecksilber entwi[illegible] [illegible] Quantität Wasserstoff, aber obgleich es unm[illegible] [illegible] die gewöhnlichen Reagentien die Gegenwart [illegible] zu entdecken, so kann man doch vermuthen, dass [illegible] davon darin war, um diese Wirkung durch seine Re[illegible] [illegible] Wasser hervorzubringen. Da alle Versuche diese [illegible] Einwürfen ausgesetzt sind, so suchte ich andere [illegible] um zu bestimmen, welche Rolle der Wasserstoff s[illegible] [illegible] wiederholte z. B. den zweiten Versuch, indem ich das [illegible] in welchem das Zink und das Quecksilber enthalten [illegible] zum Sieden erhitzte. Das Galvanometer wurde um 60 [illegible] und der Strom war constant. Ich brachte eine P[illegible] [illegible] in eine mit Wasserstoff gefüllte Glocke und bracht[illegible] [illegible] in Quecksilber; wenn das Platin oder das Queck[illegible] [illegible] war, zeigte sich eine Tendenz zur Amalgamation; [illegible] wenn sie trocken waren. Ich stellte noch eine g[illegible] [illegible] anderer Versuche an, welche ich hier, aus Furc[illegible] [illegible] zu werden, übergehe. Meine Erfahrungen zu[illegible] [illegible] lassen mich schliessen, dass das Quecksilbe[illegible] [illegible] dem Einflusse eines voltaïschen Stromes eine geringe Q[illegible] [illegible] Wasserstoff absorbiren kann, das es, sobald die Verbin[illegible] [illegible] wird, sogleich wieder fahren lässt. Diese vorü[illegible] [illegible] Verbindung des Quecksilbers mit dem Wasser[illegible] [illegible] Licht auf die Rotation des Quecksilbers im [illegible] Strome; die wasserstoffhaltigen Theilchen werden [illegible] bis sie sich ausserhalb des Stromes befinden, [illegible] Wasserstoff abgeben u. s. f. Bei einer Elektrolysi[illegible] [illegible] Menge Quecksilber als negativer Pol sieht man [illegible] [illegible] sich an dem von dem positiven Pole entfernt[illegible] [illegible]

[illegible] zu sehen, ob die Eigenschaft, sich vollkommen [illegible] dem Quecksilber allein oder allen andern Met[illegible] [illegible] der Schmelzung zukäme, liess ich in den D[illegible] [illegible] Multiplicators in umgekehrten Richtungen 2 Ströme [illegible] von denen der eine aus einem Paare von Zink und [illegible] d'Arcet'scher Legirung ausging, und der an

von Zink und Quecksilber, das bis zu derselben Temperatur erhitzt war. Der Strom aus dem ersten Paare war viel kräftiger und hielt die Nadel constant bei 85°. Ich konnte den Versuch mit andern Metallen nicht wiederholen, da ich sie, ohne die Flüssigkeit zu verflüchtigen, nicht schmelzen konnte.

---

## X.

## *Ueber den Einfluss der Unauflöslichkeit auf die Ordnung der Verwandtschaft.*

Von

Th. GRAHAM.

(Aus der Bearbeitung von Graham's *Elements of Chemistry* von Dr. J. Otto mitgetheilt *).

Bei den meisten chemischen Zerlegungen, welche wir vor sich gehen sehen, sind die Körper in Wasser und in einem andern Auflösungsmittel aufgelöst, welches durch das Verhalten zu den Körpern selbst und zu den Zersetzungsproducten auf die Zerlegung einen grossen Einfluss ausübt. So wird in Wasser aufgelöstes kohlensaures Kali durch Essigsäure zerlegt; es wird die Kohlensäure frei, weil die Verwandtschaft der Essigsäure zum Kali grösser ist als die der Kohlensäure zum Kali. Leitet man aber einen Strom von kohlensaurem Gase durch in Alkohol aufgelöstes essigsaures Kali, so wird die Essigsäure frei; die Verwandtschaft der Kohlensäure ist überwiegend, augenscheinlich wegen der Unlöslichkeit des kohlensauren Kali's in Alkohol. Die Unlöslichkeit eines Körpers scheint durch die Cohäsion zwischen seinen kleinsten Theilen bedingt zu sein, und Zerlegungen der erwähnten Art können deshalb dem vorwaltenden Einflusse der Cohäsionskraft zugeschrieben werden.

Es ist bemerkenswerth, dass im Allgemeinen Verbindungen leichter durch Substitution als durch directes Zusammenbringen der Bestandtheile entstehen, und manche Verbindungen

*) Von diesem ausgezeichneten Werke bearbeitet Hr. Prof. Dr. Otto eine deutsche Ausgabe, deren erste und zweite Lieferung so eben erschienen sind. Durch die zahlreichen Zusätze des verdienstvollen Herausgebers hat die deutsche Ausgabe noch Vorzüge vor dem Originale erhalten. (D. Red.)

[illegible] selbst nur auf diese Weise gebildet werden. Kohlensäure wird von wasserfreiem Kalke nicht absorbirt, sehr leicht aber vom Kalkhydrat, indem das Wasser desselben durch die Kohlensäure verdrängt, oder indem die Kohlensäure dem Wasser substituirt wird. Der Aether, welcher eine sehr starke Base ist, verbindet sich nicht direct mit Säuren zu Salzen, aber die Salze des Aethers lassen sich aus Alkohol, dem Hydrate des Aethers, durch Substitution einer Säure für das Wasser darstellen. Auf gleiche Weise findet in allen Fällen, wo sich Wasserstoff bei der Auflösung eines Metalls in eine Wasserstoffsäure, oder eine wasserhaltige Sauerstoffsäure entwickelt, eine einfache Substitution des Metalles für den Wasserstoff statt.

$$M = H_2$$
$$H_2Cl_2 = MCl_2$$
$$M = H_2$$
$$H_2O.\ SO_3 = MO.\ SO_3.$$

Eine Verbindung geht mit der grössten Leichtigkeit vor sich, wenn *doppelte* Zerlegung geschehen kann. So bildet sich augenblicklich ein Niederschlag von kohlensaurem Kalk, wenn kohlensaures Natron zu salpetersaurem Kalk gebracht wird, indem gleichzeitig salpetersaures Natron entsteht, das in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt.

Vor der Zerlegung: Salpetersaurer Kalk

Salpetersäure, Kalk
Natron, Kohlensäure

Kohlensaures Natron.

Nach der Zerlegung:

Salpetersaures Natron {Salpetersäure, Kalk / Natron, Kohlensäure} Kohlensaurer Kalk.

Es findet hier eine doppelte Substitution statt, indem der Kalk dem Natron in dem kohlensauren Salze und das Natron dem Kalke in dem salpetersauren Salze substituirt wird. Dergleichen Processe können in der That eben so gut eine Folge von doppelter Substitution als eine Folge von doppelter Zerlegung sein. Man beobachtet sie am meisten beim Vermischen zweier binärer Verbindungen oder zweier Salze. Aber es können Zerlegungen dieser Art auch bei Verbindungen höherer Ordnung vorkommen, z. B. bei Doppelsalzen, und es können dabei [illegible] Verbindungen entstehen, die sich durch directen

ammenbringen ihrer Bestandtheile ebenfalls nicht darstellen . So krystallisiren schwefelsaures Zinkoxyd und schwe-saures Natron, wenn man sie zusammen in Wasser auflöst, mer getrennt, sie verbinden sich nicht mit einander. Es ent-teht aber ein Doppelsalz von schwefelsaurem Zinkoxyd und chwefelsaurem Natron, wenn man concentrirte Auflösungen on schwefelsaurem Zinkoxyd und zweifach-schwefelsaurem atron zusammenmischt und zur Krystallisation bringt, indem ich schwefelsaures Wasser mit Constitutionswasser (die Schwe-lsäure von 1,78 spec. Gew.) gleichzeitig bildet und in der lüssigkeit bleibt. Der Process kann also auf folgende Weise argestellt werden:

Vor der Zerlegung. Nach der Zerlegung.

$$\left.\begin{matrix} H_2O.\ SO_3 + (NaO.\ SO_3) \\ ZnO.\ SO_3 + (H_2O) \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} H_2O.\ SO_3 + H_2O. \\ ZnO.\ SO_3 + NaO.\ SO_3, \end{matrix}\right.$$

obei sich zeigt, dass die beiden Bestandtheile der unzerlegten alze, welche in Klammern eingeschlossen sind, ihre Plätze ach der Zersetzung ausgetauscht haben. Das Doppelsalz von chwefelsaurem Kalk und schwefelsaurem Natron kann unter mständen gebildet werden, die den eben beschriebenen etwas hnlich sind. Es entsteht nämlich, wenn man schwefelsaures atron zu essigsaurem Kalk bringt, dadurch, dass der schwe-elsaure Kalk, welcher niederfällt, schwefelsaures Natron an ie Stelle von Constitutionswasser mit niederreisst (Liebig).

Verschiedene Hydrate eines und desselben Körpers, z. B. es Zinnoxyds, zeigen einen auffallenden Unterschied in ihren igenschaften und geben mit Säuren verschiedene Verbindun-en, ohne Frage weil diese Verbindungen durch Substitution ebildet werden. Das beständige Entstehen von phosphorsau-en Salzen, welche 1 At. oder 2 oder 3 At. Base enthalten, nachdem man ein Hydrat der Phosphorsäure, welches 1 At. der 2 oder 3 At. Wasser enthält, mit einer Base sättigt, er-intert ebenfalls auf treffende Weise die Bildung chemischer erbindungen nach diesem Principe. Manche unlösliche Sub-anzen, z. B. die Kieselsäure, besitzen, wenn sie darin nie-ergeschlagen sind, eine grössere Menge Wasser, als sie später urückhalten, und in diesem wasserreichen Zustande können sie egen gewisse Körper Verwandtschaften zeigen, die unter an-ern Körpern nicht zum Vorschein kommen. Kieselsäurehydrat

löst sich im Augenblicke seiner Abscheidung von einem Alkali in Wasser auf, und Thonerde löst sich leicht in Ammoniak, wenn sie bei der Oxydation des Aluminiums mit demselben zusammengebracht wird. Das ungewöhnliche Geneigtsein, chemische Verbindungen einzugehen, welches die Kieselsäure und die Thonerde in diesen Fällen darlegen, schreibt man gewöhnlich dem Umstande zu, dass sie eben gebildet werden, dass sie sich im *statu nascente* befinden; man glaubt nämlich, dass ein Körper im Augenblicke seiner Entstehung oder Freiwerdung in Folge einer Zerlegung sich in einem besonders günstigen Zustande befinde, um eine neue Verbindung einzugehen. Es mag indessen wohl die Grösse des Gehaltes an Hydratwasser im *statu nascente* als wirkliche Ursache ihrer grössern Fähigkeit, Verbindungen einzugehen, angenommen werden können.

Doppelte Zerlegungen finden ohne die mächtige Entwikkelung von Wärme statt, welche häufig die directe Vereinigung zweier Körper begleitet, und sie gehen, wie es scheint, mit einer Leichtigkeit, gleichsam ohne alle Anstrengung, vor sich, als wenn die Verbindungen durch die gleichzeitigen Zerlegungen im Gleichgewicht gehalten würden. Es ist diess vielleicht gerade der Grund, dass das Resultat einer doppelten Zerlegung so sehr durch Umstände, besonders durch die Unlöslichkeit der einen Verbindung bestimmt wird; denn es ist ein allgemeines Gesetz ohne alle Ausnahme, dass man zwei auflösliche Salze ohne Zerlegung nicht mischen kann, wenn eins von den Producten, welche sich bilden können, ein unlösliches Salz ist. Vermischt man kohlensaures Natron mit salpetersaurem Kalk, so scheint die Zersetzung ganz durch die Unlöslichkeit des kohlensauren Kalkes, welcher sich niederschlägt, veranlasst zu werden. Vermischt man schwefelsaures Natron und salpetersaures Kali, so findet keine bemerkbare Veränderung statt, es ist zweifelhaft, ob die Salze auf einander wirken oder nicht; wird aber die gemischte Lösung durch Abdampfen concentrirt, so findet Zerlegung statt, es krystallisirt schwefelsaures Kali aus, weil diess das schwerlöslichste Salz ist etc. etc.

---

## XI.

## *Gegenwart des Zinns und Kupfers in vulcanischen Quellen.*

Von

BERZELIUS.

(*Compt. rend. T. IX. p. 164.* Aus einem Schreiben an Chevreul.)

Bei einer Analyse des Saidschützer Mineralwassers habe ich gefunden, dass eine Spur von Zinnoxyd und Kupferoxyd darin aufgelöst ist. Dieser Umstand würde von wenig Bedeutung sein, wenn diese Wasser nicht aus einem Terrain entsprängen, welches aus erloschenen Vulcanen besteht. Man findet nun in den Olivinen, aus denen die grosse Menge von Magnesia, welche die Wasser enthalten, herstammt, Spuren dieser beiden Metalloxyde. — Ich habe Gelegenheit gehabt, die Vortrefflichkeit der Lassaigne'schen Methode, Jod durch die Palladiumsalze zu erkennen und zu bestimmen, zu bestätigen. Dieselbe kann mit der Bestimmung des Chlors durch salpetersaures Silberoxyd vollkommen in die Schranken treten. —

## XII.

## *Analyse der Quellen von Aix in Savoyen.*

Von

BONJEAN *).

Die Kupfer- und Eisensulfate, welche man an den verschiedenen Orten dieser Gegend findet, sind aus Schwefelmetallen entstanden, und nicht, wie man bisher geglaubt hat, durch unmittelbare Wirkung der Schwefelsäure auf die Metalle.

Die sauren Gipsfragmente, welche man in der Schwefel- und Alaungrotte findet, verdanken ihre saure Beschaffenheit nicht freier Schwefelsäure, sondern einer kleinen Quantität schwefelsauren Eisenoxyds und schwefelsaurer Thonerde, welche sie begleiten und ihnen einen sauren und zusammenziehenden Geschmack verleihen.

*) Hr. Bonjean theilt in dem *Compt. rend. T. IX. p. 160.* einige Thatsachen mit, welche seine frühern Angaben über diesen Gegenstand ergänzen (Journ. B. XV. S. 118).

Das Schwefelwasser, die Glairidine und der Alaunschlamm enthalten Jod, während die durch das Schwefelwasser erzeugte Glairine und das Alaunwasser selbst dieses nicht enthalten. Das Wasser selbst endlich enthält nichts als freien Schwefelwasserstoff und keinen Schwefel; das Wasser von Chevillard hingegen enthält zugleich freie und gebundene Schwefelwasserstoffsäure. Das Alaunwasser enthält nicht genug davon, dass es durch die gewöhnlichen Reagentien unmittelbar angezeigt würde.

---

## XIII.

### *Einwirkung des Chlors auf das Chinin.*

Hr. André hat über die Einwirkung des Chlors auf das Chinin Untersuchungen angestellt, aus denen sich ergiebt, dass dasselbe sehr geneigt, unter dem Einflusse des Chlors sich mehr und mehr zu verändern. Unter günstigen Umständen können sehr viele unterschiedene Substanzen daraus entstehen, welche nichts als den bittern Geschmack gemein haben, welcher ihren Ursprung anzeigt. Diese Producte bestehen aus:

1) einer wenig stabilen grünen Materie, einer Art von Verbindung des Chinins mit einer harzähnlichen Substanz;

2) einer [illegible] Verbindung, von derselben Art wie die vorige, doch sehr stabil und sauerstoffreich;

3) einer harzähnlichen weissen Substanz, welche sehr begierig Sauerstoff aufnimmt und in Alkalien löslich ist;

4) einer [illegible] Substanz mit allen den Eigenschaften, welche den pharmaceutischen Extractivstoff (*Apothema*) in einem gewissen Grade charakterisiren (*Compt. rend. B. IX. S. 532*).

---

## XIV.

### *Ueber die Umwandlung des Mannits, Milchzuckers und des Dextrins in Milchsäure.*

Hr. Fremy fügt in einem Schreiben an Hrn. Pelouze (*Compt. rend. T. IX. p. 165.*) der neulichen Mittheilung über diesen Gegenstand *) noch Folgendes hinzu: Seit meiner er-

*) Journ. Bd. XVIII. S. 487.

ten Mittheilung, welche ich über die Umwandlung des aufgelösten Zinks in Milchsäure durch eine thierische Schleimhaut gemacht habe, dehnte ich meine Untersuchung auf noch mehrere Substanzen aus. Ich bemerkte, dass verschiedene Körper, bei einer Temperatur von 40° mit einem Membran in Berührung gebracht, unter diesen Umständen successive Veränderungen erleiden. Das Mannit, der Milchzucker, das Dextrin gehen dabei in Milchsäure über, andere zuweilen in eine Modification dieser Säure. Es entwickelt sich dabei kein fauliges Gas und keine schleimige Materie.

Die Umwandlung des Mannits in Milchsäure durch Einfluss einer thierischen Substanz scheint sich den Thatsachen anzureihen, welche Sie mit Hrn. J. Gay-Lussac in Ihrer Arbeit über die schleimige Gährung beobachtet haben; denn nach Ihnen würde sich der Zucker zuerst in Mannit und dieses in Milchsäure verwandeln. Es ist diess genau der Vorgang, den ich beobachtet habe.

Ich habe auch bemerkt, dass die Salze der organischen Säuren, die citronensauren, weinsteinsauren, äpfelsauren Kalk- und Natronsalze sich sehr schnell unter dem Einflusse dieser Membranen in kohlensaure Salze verwandeln *).

Man sieht daher, dass gewisse Körper, welche bis jetzt als fix betrachtet worden waren, oder welche sich wenigstens nur unter schlecht bestimmten Umständen zerlegten, unter den Einflüssen gewisser thierischer Substanzen Veränderungen erleiden können.

Jedermann wird einsehen, dass eine zerlegende Kraft, welche auf alle organischen Verbindungen einwirken kann, Rechenschaft von gewissen Phänomenen der thierischen und vegetabilischen Physiologie, die bisher erst wenig studirt worden sind, geben kann etc.

*) Wir erinnern dabei an das Phänomen, welches schon lange vom Hrn. Prof. Wöhler beobachtet worden ist (Tiedemann's Zeitschrift Bd. 1. S. 121. 290.), dass nämlich die pflanzensauren Alkalien im thierischen Organismus in kohlensaure umgewandelt und als solche im Harn ausgesondert werden. (D. Red.)

| | Ber. | Gef. | |
|---|---|---|---|
| $N_2$ | 14,12 | 13,63 | |
| $C_8$ | 48,81 | 49,29 | |
| $H_{10}$ | 4,98 | 5,01 | |
| $S_2$ | 32,09 | 32,07 | 32,66 |
| | 100,00 | 100,00. | |

Das Oel ist also sauerstofffrei, und die sonderbare Formel von Dumas und Pelouze $N_8 C_{32} H_{40} O_5 S_5$ fällt fort. Die Verbindung mit Ammoniak besteht aus gleichen Atomen. — —

## XVIII.

## *Bestimmung des Schwefels in organischen Verbindungen.*

(Aus einem Schreiben des Hrn. Prof. Löwig in Zürich.)

— — Für die Bestimmung des Schwefels in organischen Verbindungen finde ich am vortheilhaftesten, ein Gemenge von Salpeter und kohlensaurem Baryt anzuwenden und ganz wie bei dem Verbrennen organischer Verbindungen mit Kupferoxyd zu verfahren. Die Mischung hat das Gute, dass sie nicht schmilzt, was bei Anwendung von kohlensaurem Kali jedesmal der Fall ist.

## Literatur.

Organische Chemie. Von Dr. Justus Liebig, Prof. in Giessen. (Besonderer Abdruck aus Geiger's Pharm. 5. Aufl. Von Liebig. 1. Liefr. Heidelberg 1339, bei Winter. gr. 8.

*Clavis analytica* zur Bestimmung der Mineralien nach einer einfachen und sichern Methode. Von Hermann Mayer. 1 Liefr. Prag. In Comiss. bei Borrosch u. André 8.

Marchand, Grundriss der organ. Chemie. Leipz. b. Barth. 18 Gr.

Dr. Th. Graham's Lehrb. der Chemie, bearbeitet von Dr. Fr. Jul. Otto, Prof. Braunschweig, b. Vieweg u. Sohn. Heft 1. 2. à 12 Gr.

## Berichtigungen.

B. XVII. S. 218, Z. 19 v. o. lies $SO_3KO + SO_3, C_{20}H_{20}, H_2O$.

Ibid. Z. 22 v. o. das weinschwefelsaure Salz statt das schwefelsaure Salz.

**Literarischer Anzeiger**
**1839. № VII.**

Dieser literarische Anzeiger wird den Annalen der Physik und Chemie, herausgegeben von *J. C. Poggendorff*, und dem Journal für praktische Chemie, herausgegeben von *O. L. Erdmann* und *R. F. Marchand* beigeheftet. — Die Insertionskosten betragen für die Zeile aus Petite oder deren Platz, 1 Gr. no. B. Z.



---

| | Ber. | Gef. |
|---|---|---|
| $N_2$ | 14,12 | 13,63 |
| $C_8$ | 48,81 | 49,29 |
| $H_{10}$ | 4,98 | 5,01 |
| $S_2$ | 32,09 | 32,07 |
| | 100,00 | 100,[illegible] |

Das Oel ist also sauerstofffrei, und [illegible] Dumas und Pelouze $N_8C_{32}H_{4[illegible]}$ bindung mit Ammoniak besteht [illegible]

Bestimmung des S[illegible] V[illegible]

(Aus einem Schrei

— — Für [illegible] schen Verbindung[illegible] menge von Sal[illegible] ganz wie be[illegible] Kupferoxyd [illegible] sie nicht [illegible] jedesma[illegible]

# XIX.

## ...rscheinungen der Gährung, Fäul- ...erwesung und ihre Ursachen.

Von
...STUS LIEBIG.
...armacie vom Verf. mitgetheilt.



...ch versuchen, einige Grundsätze ...dem gegenwärtigen Standpunct ...achtet, die Erscheinungen be- ...ne die von selbst erfolgenden, d. h. ...en veranlassten, Zersetzungen und Ver- ...anischen Materien begleiten.

...a wir zuvörderst die Elemente der organischen ...gen, so weiss man, dass *Kohlenstoff*, *Wasserstoff*, *...stoff* und *Sauerstoff* zu einander einen höchst ungleichen Grad von Anziehung besitzen.

Wir wissen, dass bei der Verbrennung eines aus Kohlenstoff und Wasserstoff zusammengesetzten Körpers zuerst der Wasserstoff und nur dann der Kohlenstoff oxydirt wird, wenn ...er Sauerstoff mehr beträgt, als der Wasserstoff nöthig hatte, ...m damit Wasser zu bilden.

Lassen wir nicht mehr Sauerstoff zu, als der Quantität ...ntspricht, die sich mit dem Wasserstoff vereinigt, so schlägt ...ich der Kohlenstoff als Kienruss nieder.

Wird eine Verbindung von Stickstoff und Kohlenstoff in ...er Luft oder im Sauerstoff verbrannt, so geht nur der Kohlenstoff eine Verbindung mit ihm ein, der Stickstoff scheidet sich ...ls Gas ab, nur in seltnen Fällen ensteht hierbei eine Oxydationsstufe des Stickstoffs.

*Kohlenstoff* und *Stickstoff* stehen mithin in ihrer Verwandtschaft zum Sauerstoff viel weiter von einander als *Kohlenstoff* und *Wasserstoff*.

Wenn dem *Kohlenstoff* unter geeigneten Bedingungen *Wasserstoff* und *Sauerstoff* gleichzeitig dargeboten werden, so vereinigt sich der *Kohlenstoff* mit dem *Sauerstoff*; es entsteht ein ...der *mehrere Oxyde des Kohlenstoffs*.

Die Kohle zerlegt das Wasser, wenn beide z. B. in der ...lühhitze mit einander in Berührung kommen; auf der einen

**Herabgesetzte Preise für Apotheker bis Ende 1839.**

*Bucholz, Dr. C. F.*, Katechismus der Apothekerkunst oder Grundzüge des pharmaceutischen Wissens in Fragen und Antworten für Lehrer und Lernende, besonders aber zum Leitfaden junger Pharmaceuten bestimmt. Neue Auflage, durchgesehen von Dr. *Rud. Brandes*. 2 Theile. Ladenpreis Rthlr. 4. — oder fl. 7. 12 kr., herabgesetzt auf Rthlr. 2. — oder fl. 3. 36 kr.

— Grundriss der Pharmacie mit vorzüglicher Hinsicht auf die pharmaceutische Chemie für die ersten Anfänger der Apothekerkunst. Dritte Auflage Ladenpreis Rthlr. 2. —, herabgesetzt auf Rthlr. 1. — oder fl. 1. 48 kr.

*Leng*, Handwörterbuch der Chemie nach den neuesten Theorien und nach ihrer praktischen Anwendung auf Künste, Gewerbe und Fabriken, so wie auf Pharmacie, Medicin etc. Mit Hinsicht auf Naturwissenschaften und allgemeine Waarenkunde. Nach *Brismontier, Le Coq et Boisduval* bearbeitet und mit den neuesten Entdeckungen, imgleichen mit der lateinischen, französischen und englischen Nomenclatur. Ladenpreis Rthlr. 2. — oder fl. 3. 36 kr., jetzt Rthlr. 1. — oder fl. 1. 36 kr.

*Moldenhawer, Dr. C. F. G.*, chemische Reagentien oder: wie prüft man einen Körper auf Verfälschungen und benutzt ihn chemisch rein selbst wieder als Reagens. Ladenpreis 18 Gr. oder fl. 1. 21 kr., jetzt 8 Gr. oder 36 kr.

*Thon, Dr. Theod.*, die Botanik in ihrer praktischen Anwendung auf Gewerbskunde, Pharmacie, Toxicologie etc. Ladenpreis Rthlr. 1. 16 Gr. oder fl. 3. —, herabgesetzt auf 20 Gr. oder fl. 1. 30 kr.

*Weinholz, Dr. W.*, Handbuch der pharmaceutisch-mathematischen Physik und Chemie. Nebst einer verschiebbaren chemischen Aequivalentenscale und 28 tabellr. Uebersichten. Ladenpreis Rthlr. 2. — oder fl. 3. 36 kr., herabgesetzt auf Rthlr. 1. — oder fl. 1. 48 kr.

Alle gute Buchhandlungen können diese 6 Werke bald verschaffen und bis Ende dieses Jahres (1839) diese Preise halten.

*B. F. Voigt* in *Weimar*.

## XIX.

## eber die Erscheinungen der Gährung, Fäulniss und Verwesung und ihre Ursachen.

Von

JUSTUS LIEBIG.

Aus den Ann. d. Pharmacie vom Verf. mitgetheilt.

In dem Folgenden will ich versuchen, einige Grundsätze entwickeln, nach denen, von dem gegenwärtigen Standpunct r organischen Chemie aus betrachtet, die Erscheinungen betheilt werden müssen, welche die von selbst erfolgenden, d. h. irch unbekannte Ursachen veranlassten, Zersetzungen und Verderungen der organischen Materien begleiten.

Betrachten wir zuvörderst die Elemente der organischen erbindungen, so weiss man, dass *Kohlenstoff, Wasserstoff, ickstoff* und *Sauerstoff* zu einander einen höchst ungleichen rad von Anziehung besitzen.

Wir wissen, dass bei der Verbrennung eines aus Kohlenoff und Wasserstoff zusammengesetzten Körpers zuerst der Vasserstoff und nur dann der Kohlenstoff oxydirt wird, wenn r Sauerstoff mehr beträgt, als der Wasserstoff nöthig hatte, n damit Wasser zu bilden.

Lassen wir nicht mehr Sauerstoff zu, als der Quantität itspricht, die sich mit dem Wasserstoff vereinigt, so schlägt ch der Kohlenstoff als Kienruss nieder.

Wird eine Verbindung von Stickstoff und Kohlenstoff in r Luft oder im Sauerstoff verbrannt, so geht nur der Kohlenoff eine Verbindung mit ihm ein, der Stickstoff scheidet sich s Gas ab, nur in seltnen Fällen ensteht hierbei eine Oxydaonsstufe des Stickstoffs.

*Kohlenstoff* und *Stickstoff* stehen mithin in ihrer Verwandthaft zum Sauerstoff viel weiter von einander als *Kohlenoff* und *Wasserstoff*.

Wenn dem *Kohlenstoff* unter geeigneten Bedingungen *Waserstoff* und *Sauerstoff* gleichzeitig dargeboten werden, so vereinigt sich der *Kohlenstoff* mit dem *Sauerstoff*; es entsteht ein ider *mehrere Oxyde des Kohlenstoffs*.

Die Kohle zerlegt das Wasser, wenn beide z. B. in der Glühhitze mit einander in Berührung kommen; auf der einen

Seite werden Kohlenoxyd und Kohlensäure gebildet, auf der andern wird Wasserstoffgas in Freiheit gesetzt. (L. Gmelin. Bunsen.)

Wenn in Fällen ähnlicher Art kein freies Wasserstoffgas bemerkbar ist, so *theilt sich* der *Kohlenstoff* in den *Sauerstoff* und *Wasserstoff*, neben Oxyden des Kohlenstoffs entstehen Verbindungen dieses Körpers mit Wasserstoff.

In seiner Verwandtschaft zum *Wasserstoff* wird der *Kohlenstoff* von dem Stickstoff übertroffen. Wird einer Stickstoff- und Kohlenstoffverbindung unter geeigneten Verhältnissen Wasserstoff dargeboten, und ist nicht mehr Wasserstoff vorhanden, als nöthig ist, um mit dem Stickstoff *Ammoniak* zu bilden, so verbindet sich der *Kohlenstoff* nicht mit *Wasserstoff*.

Diesen chemischen Charakter, das ungleiche Streben also, das sie besitzen, um mehr oder weniger innige Verbindungen untereinander zu bilden, behaupten diese Elemente, gleichgültig in welcher Form sie auch zu einem zusammengesetzten Körper sich vereinigen mögen.

Die genannten vier Elemente vereinigen sich nun mit einander in den mannigfaltigsten Verhältnissen zu zusammengesetzten organischen Atomen.

Das einfachste unorganische Atom enthält zwei, das einfachste organische Atom unter allen Umständen drei Aequivalente, das Cyan z. B. enthält 2 Aeq. Kohlenstoff und 1 Aeq. Stickstoff.

Im Allgemeinen enthalten die organischen Verbindungen eine grössere Anzahl von Atomen oder Aequivalenten in einem zusammengesetzten Atom als die unorganischen, aber auch unter den ersteren finden grosse Verschiedenheiten statt. Ein At. krystallisirter Traubenzucker, welcher 36 Aeq. an Bestandtheilen enthält, ist ein complexes Atom, verglichen mit der krystallisirten Essigsäure, worin nur 12 Aeq. sich befinden; Amygdalin enthält in 1 At. 90 Aequivalente, und die Bestandtheile der thierischen Materien übertreffen an Zusammengesetztheit bei weitem die so eben genannten.

Der Charakter einer organischen Verbindung ist abhängig von einer eigenthümlichen Form, in der die Elemente sich vereinigt haben.

Zwei und mehr Elemente oder Aequivalente von Elemen-

ten sind darin in der Form von zusammengesetzten Radicalen enthalten; ihre Verschiedenheit bei gleicher oder ungleicher Zusammensetzung ist ausschliesslich abhängig von der Form und Zusammensetzung dieser Radicale. In einem organischen Atom sind mithin zweierlei Arten von Anziehung thätig.

1. *Die Anziehung des aus Kohlenstoff und Stickstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff, Stickstoff und Wasserstoff etc. zusammengesetzten Radicals zu dem Sauerstoff oder den andern einfachen oder zusammengesetzten Radicalen*, mit denen es verbunden ist.

2. *Die besonderen höchst ungleichen Grade von Anziehungen, welche die Elemente, der Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff zu einander besitzen.*

Dem Streben der Elemente, sich nach den Graden ihrer Verwandtschaft mit einander zu einfacheren innigeren Verbindungen zu ordnen, wirkt die Verwandtschaft des Radicals entgegen.

Durch die überwiegende Verwandtschaft des Radicals wird der Charakter, die Eigenthümlichkeit der Verbindung behauptet, indem in Folge derselben die Bestandtheile in einer bestimmten Ordnung zusammengehalten werden. Die ungleiche Verwandtschaft der Elemente zu einander strebt diese Eigenthümlichkeit zu vernichten.

Mit dem Ausdruck *chemische Differenz* will ich in dem Folgenden, um Wiederholungen zu vermeiden, den Einfluss bezeichnen, den diese speciellen Verwandtschaften auf das Bestehen des organischen Atoms ausüben.

Ein organisches Atom enthält, wie aus dem Vorbergehenden sich von selbst ergiebt, in seiner eigenthümlichen Constitution eine Ursache, die seine eigne Vernichtung herbeiführt, sobald das Streben seiner Elemente, sich zu einfacheren Verbindungen je nach ihren speciellen Verwandtschaften zu ordnen, mithin ihre chemische Differenz, durch irgend andere Ursachen das Uebergewicht über die Verwandtschaft des Radicals erhält.

Die Veränderungen, welche die organischen Atome durch fremde Ursachen erleiden, insofern hierdurch eine neue Ordnung ihrer Elemente veranlasst wird, begreift man im Allgemeinen unter *organischen Metamorphosen*. Sie unterscheiden sich von andern Zersetzungsweisen, insofern alle Elemente an

der Umsetzung Antheil nehmen, kein einzelnes Element selbst abgeschieden wird.

In demselben Verhältniss, als die Anzahl der Atome de Elemente in einem einzelnen organischen Atom zunimmt, wach sen die speciellen Anziehungen der Elemente und damit di Leichtigkeit, eine Metamorphose zu erleiden, sie wächst mit de Anzahl und Verschiedenheit der Elemente und mit der chemi schen Differenz seiner Bestandtheile.

In organischen Atomen, welche nur zwei Elemente ent halten, kann ohne Ausscheidung eines Elementes nur einerle Art von Metamorphose stattfinden. Entweder treten mehrer einfache Atome derselben Verbindung einer niedern Ordnun zu einem complexen Atom einer höheren Ordnung zusamme (Cyan zu Paracyan, Kohlenstoff und Wasserstoff zu flüssi gen und festen Verbindungen von gleicher procentischer Zu sammensetzung) oder ein complexes Atom zerfällt in einfach Atome einer niedern Ordnung.

In sehr einfach zusammengesetzten Atomen, welche dr Elemente enthalten, ist die Verwandtschaft des Radicals mei stens überwiegend über die speciellen Anziehungen, welche d Elemente zu einander haben; diese Verbindungen besitzen eine bestimmten chemischen Charakter, sie sind Säuren oder Base oder unfähig eine Verbindung einzugeben (neutral).

Die mehr complexen Atome, in denen die Verwandtscha des Radicals im Gleichgewicht gehalten wird, durch die spe ciellen Anziehungen der Bestandtheile, besitzen einen unbestimm ten chemischen Charakter, sie sind Säuren gegen starke Base und Basen gegen starke Säuren.

Die Metamorphosen werden bedingt durch eine Störun des Gleichgewichts in der Anziehung des Radicals zu den Ele menten oder Radicalen, mit denen es verbunden ist, in Folg einer Steigerung der chemischen Differenz seiner Elemente.

Diese Störung wird bewirkt:

a) *durch Aenderung des Cohäsionszustandes, welche zw oder mehr seiner Elemente durch den Einfluss der Wär erfahren.*

b) *Durch Berührung mit einem dritten Körper, der ke ne Verbindung hierbei eingeht.*

c) *Durch Hinzutreten der Elemente des Wassers.*

d) *Durch gleichzeitiges Zusammentreffen von mehreren ...ser Ursachen.*

Der Erfolg der durch diese Ursachen herbeigeführten Me-...morphosen ist entweder ein Zerfallen eines complexen Atoms ...zwei oder mehr zusammengesetzte Atome von gleicher oder ...gleicher Zusammensetzung (*Polymorphose*) oder ein Zusam-...treten von zwei oder mehr einfacheren Atomen zu einem ...er höhern Ordnung (*Symmorphose*).

Beispiele der Symmorphose sind:

Das Zusammentreten von 3 Aeq. Cyan zu 1 Aeq. Paracyan.
" " " 3 " Cyanwasserstoff zu 1 Aeq. Paracyanwasserstoff.
" " " 3 " Cyans. zu 1 Aeq. Cyanurs.
" " " 3 " gasförmigem Chlorcyan zu 1 Aeq. festem Chlorcyan.
" " " 3 " Cyan und 1 Aeq. Stickstoff zu 1 Aeq. Mellon.
" " " 2 " Cyanwasserst. u. 1 Aeq. Cyaneisen zu 1 Aeq. Eisenblausäur.
" " " 3 " Aldehyd zu 1 Aeq. Metaldehyd.

Die Verwandlung des Cyansäurehydrats in Cyamelid.
Die Verwandlung des cyansauren Ammoniaks in Harnstoff etc.

Der Erfolg der Metamorphose eines organischen Atoms ...h den Einfluss der Wärme ist bei stickstofffreien *eine Thei-...g des Kohlenstoffs in den Wasserstoff und Sauerstoff der ...bindung; es entsteht auf der einen Seite ein Oxyd des ...lenstoffs und auf der andern eine oder mehrere Verbin-...gen, welche allen Wasserstoff enthalten.*

Essigsäure z. B. zerfällt in Kohlensäure und Aceton, Me-...säure in Kohlensäure und Komen- oder Pyromeconsäure.

*Oder es entsteht Wasser und eine Verbindung, welche ...n Kohlenstoff enthält.*

Aepfelsäure zerlegt sich in Wasser und Fumar- oder Equi-...säure; ameisensaures Ammoniak in Wasser und Blausäure.

Bei gleichzeitigem Auftreten von Wasser und Kohlensäu-...wird Kohle abgeschieden; man erhält in Folge der Um-...ng der Elemente der enstandenen neuen Verbindungen eine ...se Mannigfaltigkeit von neuen Producten. Diess ist der Er-

folg einer Zersetzungsweise, die man im Allgemeinen mit *trockner Destillation* bezeichnet.

Bei näherer Betrachtung des Vorgangs der trocknen Destillation beobachtet man leicht, dass alle Producte, die hierbei auftreten, welcher Art sie auch sein mögen, stets in Folge einer und derselben Umsetzungsweise gebildet werden; es ist eine Theilung des Kohlenstoffs in den Wasserstoff und Sauerstoff der Substanz. Die Endresultate dieser Zersetzung sind Kohlensäure und Kohlenoxyd auf der einen und gasförmige flüssige und feste Kohlenwasserstoffverbindungen auf der andern Seite. Bei einem Ueberschuss von Kohlenstoff bleibt Kohle im Rückstand. Wenn bei trocknen Destillationen Wasser gebildet wird, so entsteht in den meisten Fällen keine Kohlensäure, sondern ein Oxyd einer Kohlenwasserstoffverbindung, bei steigender Temperatur ist es diese Verbindung, welche bei ihrer Zersetzung Kohlensäure unter Rücklassung von Kohle liefert. Alkoholdämpfe, durch ein schwach glühendes Rohr getrieben, zerlegen sich in Aldehyd, Wasser, ölbildendes Gas und Sumpfgas. Zucker liefert Wasser und Caramel. Stickstoffhaltige Materien liefern Oxyde des Kohlenstoffs, oder Oxyde eines Kohlenwasserstoffs auf der einen, Ammoniak und Kohlenwasserstoffverbindungen auf der andern Seite.

Die trockne Destillation ist mithin eine im Innern der Substanz vorgehende Verbrennung von einem Theil ihres Kohlenstoffs oder Wasserstoffs auf Kosten von allem oder von einem Theil ihres Sauerstoffs, in deren Folge sich die übrigen Elemente zu neuen Verbindungen ordnen.

Je grösser die Anzahl der Atome ist, welche Bestandtheile des organischen Atoms ausmachen, desto zahlreicher und mannigfaltiger sind die Producte, die hierbei auftreten. Bei der trocknen Destillation des Holzes bildet sich unter andern, als das merkwürdigste Product, der Holzgeist, neben Kohlensäure, Essigsäure und zahllosen Kohlenwasserstoffverbindungen.

Die chemische Natur der Producte, die durch den Einfluss der Wärme auf organische Körper gebildet werden, ist meistens ausschliesslich abhängig von ihrer Fähigkeit bei einer gewissen Temperatur Gasform anzunehmen und sich damit jeder weiteren Veränderung zu entziehen. In diesen Fällen wirkt mithin die Wärme gleich einer prädisponirenden Verwandtschaft,

und sie müssen von den eigentlichen Metamorphosen gesondert werden, wo diese Ursache nicht mitwirkt.

Bei dem Zerfallen der Essigsäure besitzt der Körper, dessen Bestandtheile sich umsetzen (Essigsäure), und die entstehenden Producte (Kohlensäure und Aceton) einerlei Zustand; es ist eine reine Metamorphose.

Es ist klar, dass die Theilung der Elemente durch Störung des Gleichgewichtes der Bestandtheile einer Verbindung nach den nämlichen Gesetzen vor sich gehen muss, wenn die Bestandtheile des Wassers daran Antheil nehmen, oder wenn dem Einfluss der Flüchtigkeit eine Grenze gesetzt wird, wenn z. B. organische Materien mit Wasser einer höhern Temperatur ausgesetzt werden.

*Oxalursäure* zersetzt sich bei 100° in *Kleesäure* und *Harnstoff. Oxamid*, mit Wasser auf 220° erhitzt, assimilirt die Elemente von 2 At. Wasser; auf der einen Seite entstehen in beiden Fällen Oxyde des Kohlenstoffs, welche allen oder den grössten Theil des Sauerstoffs, auf der andern eine Stickstoffverbindung, die allen Wasserstoff enthält (Henry). *Asparagin* verwandelt sich bei 150° in *asparaginsaures Ammoniak*.

Durch die Metamorphose der *Harnsäure* verwandelt sie sich beim Hinzutreten der Elemente des Wassers bei 200° ohne Gasentwickelung in *Ammoniak* und eine gelbe nicht in Wasser lösliche Säure, welche allen Kohlenstoff enthält.

*Rohrzucker* oder *Stärke*, mit Wasser auf 200° erhitzt, verwandeln sich beide durch Aufnahme von Wasser in *Traubenzucker*.

Die Metamorphose der Oxalursäure, des Oxamids, ist absolut die nämliche wie die der Stärke; der einzige Unterschied zwischen beiden ist dadurch gegeben, dass wir die Form zu kennen glauben, welche das Wasser annimmt, wenn es sich dem Oxamid assimilirt, während wir die Form nicht kennen, in welche es tritt, wenn es sich mit der Stärke verbindet; dass mithin die ersteren in zwei Verbindungen einer andern Ordnung zerlegt und wieder zusammengesetzt werden können, während uns diess beim Zucker nicht gelingt.

Die Störung des Gleichgewichts, die Erhöhung der chemischen Differenz der Elemente durch die erhöhte Temperatur, bei Gegenwart von Wasser, dessen Elemente an der Umsetzung

der Atome Antheil nehmen, bewirkt in den angegebenen Fällen eine Metamorphose (Oxamid, Oxalursäure) oder eine Symmorphose (Stärke und Zucker).

Die *erhöhte Temperatur* kann in allen diesen Fällen durch Berührung mit andern Körpern, durch *chemische Verwandtschaften* ersetzt werden, gleichgültig, ob die hierzu dienenden Körper eine Verbindung mit dem neuen Product oder mit einem seiner Bestandtheile einzugehen vermögen oder nicht.

*Rohrzucker* verwandelt sich, in verdünnter Schwefelsäure gelöst, bei gewöhnlicher Temperatur in *Traubenzucker.*

100 Th. *Stärke* mit 600 Th. Wasser und 10 Th. Schwefelsäure verwandeln sich bei 102° (beim Sieden der Mischung) *in 7 Stunden* in Traubenzucker, bei 120° geht die nämliche Metamorphose *in einigen Minuten*, und bei 109° geht sie in drei Stunden vor sich, wenn, anstatt 10 Th. Schwefelsäure, nur 1 Theil genommen wird.

*Meconsäure* in Berührung mit heisser Salzsäure zerfällt augenblicklich in *Komensäure* und *Kohlensäure*; *Alloxan* in *Kleesäure*, *Alloxantin* und *Oxalursäure*; *Salicin* mit verdünnter Schwefelsäure in *Saliretin* und *Traubenzucker*; *Phloridzin* in *Phloretin* und denselben Körper; *Asparagin* mit Säuren in *asparaginsaures*, Oxamid in *oxalsaures Ammoniak.*

Die Metamorphosen des Oxamids und Asparagins durch Säuren erklärt man gewöhnlich als bedingt durch eine Prädisposition der Säure zum Ammoniak, allein $\frac{1}{1000}$ Kleesäure bewirkt sie ebenfalls, und salpetersaurer Kalk bewirkt sie nicht, obwohl in dem letzteren Fall zwei Verwandtschaften, die der Salpetersäure zum Ammoniak und die der Oxalsäure zum Kalk in Thätigkeit gesetzt werden.

Durch prädisponirende Verwandtschaft, durch die Einwirkung von Säuren und Alkalien und andern Körpern wird das Gleichgewicht zwischen den Anziehungen der Elemente einer organischen Verbindung unter allen Umständen gestört, es bilden sich durch Umsetzung der Elemente neue Producte, deren chemische Eigenschaften entgegengesetzt sind den Eigenschaften des einwirkenden Körpers und die mithin seiner Wirkung eine Grenze setzen, indem sie sich mit ihm verbinden.

Starke Säuren veranlassen die Bildung von Wasser oder eines basischen Körpers, starke Basen zwingen gewissermaassen

die Elemente, zu einer Säure zusammenzutreten, wobei gewöhnlich die Elemente des Wassers Antheil nehmen.

Diese Art von Zersetzungen sind vollkommen denen ähnlich, welche die unorganischen Verbindungen durch dieselben Ursachen erleiden.

Es findet kein anderer Unterschied statt, als dass bei organischen Verbindungen die Anzahl der Producte, die hierbei gebildet werden können, und die Leichtigkeit eine Metamorphose zu erleiden, in demselben Grade zunehmen als die Anzahl der Atome der Elemente in einem organischen Atom, und die chemische Differenz seiner Bestandtheile grösser ist.

Bei unorganischen Atomen oder bei einfach zusammengesetzten organischen (Kleesäure und Schwefelsäure) ist die Zersetzung an eine bestimmte Bedingung geknüpft; allein bei complexen organischen Atomen ändern sich die Producte mit der Verschiedenheit der Concentration des einwirkenden Körpers und mit der Temperatur, bei welcher die Zersetzung vor sich geht.

An der Mannigfaltigkeit der Umsetzungen und Zersetzungsproducte kann am sichersten die complexe Zusammensetzung eines organischen Atoms beurtheilt werden, da alle in der organischen Chemie geltenden Anhaltspuncte, die Menge der Substanz z. B., die sich mit 1 Aeq. Basis verbindet, ihre Bedeutung völlig verlieren. Das Atomgewicht des Alloxans ist völlig unbekannt, und die Zweifel über die wahre Formel des Zukkers können nach den bekannten Regeln nicht gelöst werden.

Es ist klar, dass mit der Zunahme des Sauerstoffes in einem organischen Atom die Leichtigkeit seiner Zerlegung wächst, eben weil mit der Masse des Sauerstoffes seine Verwandtschaft zu den Elementen zunimmt, welche das Radical bilden; in dem nämlichen Verhältnisse muss natürlich seine Zersetzbarkeit mit der Menge des Sauerstoffes abnehmen (Ammelin, Melamin, Talgsäure etc.).

Die Kraft, mit welcher die Bestandtheile eines Körpers zu einer Verbindung von bestimmten Eigenschaften zusammengehalten werden, ist unter den bekannten Verbindungen unendlich verschieden. Es giebt Verbindungen, welche durch die stärksten Verwandtschaften nicht überwunden werden können, es giebt andere, welche sich durch die schwächsten Störungen des Gleichgewichts in den Anziehungen ihrer Bestandtheile

zerlegen, wo die unmerklichsten Temperaturunterschiede, die kleinste Störung des Elektricitätzustandes ein Zerfallen bewirken. In der Natur ist aber ein ewiger Wechsel der Temperatur an und für sich gegeben, und jede Berührung zweier differenter Körper bewirkt, da eine absolute Indifferenz in der Anziehung zwischen verschiedenartigen chemischen Verbindungen nicht denkbar ist, eine Störung der Affinität, und da 2 Körper nicht gepresst, geschlagen, gerieben oder nur berührt werden können, ohne den Elektricitätszustand zu ändern, so sind diess hinreichende Störungen der Affinität bei Verbindungen, in welchen die Verwandtschaft der Bestandtheile unendlich klein ist.

Das *zweite Oxyd des Wassers*, die höchste *Schwefelungsstufe des Wasserstoffes*, die *Nitroschwefelsäure* und mehrere andere Körper gehören zu dieser Classe von Verbindungen; sie zerlegen sich nach und nach unabwendbar von selbst durch die kleinsten Temperaturwechsel, und diese nach und nach vorgehende Zersetzung wird zu einer augenblicklichen durch Berührung mit fein zertheilter Kohle, Platin und zahllosen andern festen Körpern, ohne dass diese hierbei eine Veränderung erleiden.

Man hat zur Erklärung dieser Zersetzungsweisen eine besondere Ursache gesucht, allein mit Unrecht. Wenn man nicht annehmen will, dass Reibung oder Stoss die katalytische Kraft in dem *knallsauren Silberoxyd - Quecksilberoxydul*, in dem Berthollet'schen *Knallsilber*, dass sie bei dem *Chloroxyd* oder der *chlorigen* Säure die Wärme der Hand oder eine etwas höhere Temperatur hervorruft, so kann diese Kraft ebenfalls bei der Zersetzung des *Wasserstoffschwefels* oder *Wasserstoffsuperoxyds* nicht thätig sein; der Unterschied liegt lediglich darin, dass die Zersetzung in dem einen Falle in einem *festen* Körper, in dem andern in einem *Gase*, und in den Fällen, wo man die neue Ursache voraussetzt, in einer *Flüssigkeit* vor sich geht.

Ich habe in dem Vorhergehenden die Ursachen angedeutet, welche die Metamorphosen der organischen Atome bedingen, und die Regeln berührt, nach denen die Umsetzungen der Elemente in allen denjenigen Fällen erfolgen, welche von den gewöhnlichen chemischen Zersetzungen abweichen.

Ich will nun jetzt die Aufmerksamkeit der Naturforscher auf eine bis jetzt nicht beachtete Ursache lenken, durch deren Wirkung die Metamorphosen und Zersetzungserscheinungen hervorgerufen werden, die man im Allgemeinen mit *Verwesung*, *Fäulniss*, *Gährung* und *Vermoderung* bezeichnet.

*Diese Ursache ist die Fähigkeit, welche ein in Zersetzung oder Verbinduug, d. h. in einer chemischen Action begriffener Körper besitzt, in einem andern ihn berührenden Körper dieselbe Thätigkeit hervorzurufen, oder ihn fähig zu machen, dieselbe Veränderung zu erleiden, die er selbst erfährt.*

Diese Wirkungsweise lässt sich am besten durch einen brennenden Körper (einen in Action begriffenen) versinnlichen, mit welchem wir in andern Körpern, indem wir sie den brennenden nähern, dieselbe Thätigkeit hervorrufen.

Die Fähigkeit eines in Zersetzung oder Verbindung begriffenen Körpers, in einem andern Affinitäten hervorzurufen, die vorher nicht vorhanden waren, oder die Verwandtschaft seiner Elemente in dem Grade zu steigern, dass sie Verbindungen eingehen, die sie vorher nicht eingingen, ist ein eigenthümliches Vermögen, eine besondere Aeusserung der Affinität, wirkend gleich einer eigenthümlichen Kraft. Bei dem brennenden Körper ist diese Ursache die erhöhte Temperatur.

Die Allgemeinheit dieser Ursache liesse sich mit zahllosen Erfahrungen belegen; es wird genügen, wenn ich einige davon hier anführe.

*Platin* z. B. besitzt nicht die Fähigkeit, Salpetersäure zu zerlegen und sich darin zu lösen. Mit *Silber* legirtes Platin löst sich mit Leichtigkeit in Salpetersäure. Die Fähigkeit, welche das Silber besitzt, überträgt sich auf das Platin, dem sie für sich abgeht; beide Metalle nehmen Sauerstoff auf, indem sie die Salpetersäure zerlegen.

*Manganhyperoxyd*, *Silberoxyd*, *Bleioxyd* und andere Oxyde zerlegen das Wasserstoffhyperoxyd, aber diese Oxyde erfahren für sich die nämliche Zersetzung; mit dem Sauerstoffe des *Wasserstoffoxyds* entwickelt sich aller Sauerstoff des Silberoxyds, die Hälfte des Sauerstoffes des Bleioxyds und bei Gegenwart einer Säure die Hälfte des Sauerstoffes des Manganhyperoxyds, und bei diesen Körpern geht die Zersetzung in

verdünnten Flüssigkeiten ohne die merklichste Temperaturerhöhung vor sich.

*Stickgas* kann im Sauerstoffgase nicht zum Verbrennen gebracht werden; mit Wasserstoffgas gemengt und in der Luft oder im Sauerstoffgase angezündet, verbrennt der Wasserstoff zu Wasser, der *Stickstoff* zu *Salpetersäure.*

Das Wasser wird bei Gegenwart von Schwefelsäure nicht durch Kupfer zerlegt, nur schwierig und bei Anwendung von Wärme durch das Nickel, mit Leichtigkeit durch Zink. *Neusilber*, die bekannte Legirung dieser 3 Metalle löst sich mit Leichtigkeit unter Wasserstoffgasentwickelung in verdünnter Schwefelsäure. Das Zink ertheilt hier dem Kupfer eine Fähigkeit, die es für sich selbst nicht besass.

Die merkwürdigste Beobachtung in Beziehung auf organische Verbindungen ist von Th. de Saussure gemacht worden. In seiner Abhandlung *) über den Einfluss gährender Materien auf ein Gemenge von Knallluft hat derselbe den Vorgang der Gährung bei weitem mehr aufgeklärt, als es durch alle vor ihm angestellte Untersuchungen geschehen ist.

Mit Wasser durchdrungene *Dammerde*, *Ackererde*, *Holzfaser (Baumwolle)*, *Seide*, *Samen* nehmen unter bestimmten Bedingungen Sauerstoff auf, indem sie Kohlensäure abgeben; diess ist eine bekannte Erfahrung.

Werden aber unter den nämlichen Bedingungen dieselben Materien in eine Mischung von Sauerstoff und Wasserstoffgas gebracht, so verschwindet mit dem Sauerstoffgase gleichzeitig Wasserstoffgas, beide vereinigen sich zu Wasser. Die Veränderung, welche die organische Substanz erleidet, theilt sich dem Wasserstoffe mit.

Die angeführten Erfahrungen reichen hin, um die Existenz dieser eigenthümlichen Wirkungsweise darzuthun; ich habe noch Gelegenheit, im Verfolg dieses Gegenstandes Beispiele anderer Art zu erwähnen, welche genügen, um jeden Zweifel zu verbannen.

Ehe ich auf eine nähere Entwickelung eingehe, ist es nöthig, einige bestimmtere Begriffe über das Wesen der oben bezeichneten Erscheinungen festzusetzen.

*) *Biblioth. univ. de Genève. Febr. 1838. p. 380.*

Unter *Verwesung* (Eremacausie von ἠρέμα allmählig und :ῦσις Verbrennen) begreift man im Allgemeinen die Verän-
:rungen, welche organische Materien bei gewöhnlicher oder einer die gewöhnliche etwas übersteigenden Temperatur er-
hren. Diese Veränderungen finden nur statt im befeuchteten ustande, sie hören bei dem Gefrierpuncte des Wassers auf,
: stellen sich bei Abschluss des Sauerstoffes nicht ein.

Wird bei einem in Verwesung begriffenen Körper der Zu-
:tt der Luft durch Wasser abgeschlossen, so geht er in *Fäul-*
*:ss* über.

Die Verwesung ist eine Verbrennung in niederer Tempe-
tur, in welcher die Elemente der Substanz, je nach ihrer Ver-
andtschaft zum Sauerstoffe, ungleichen Antheil nehmen.

Die *Fäulniss* ist eine Verwesung, an welcher der Sauer-
off der Atmosphäre keinen Antheil nimmt, es ist eine Ver-
:ennung von einem oder mehreren Elementen der Substanz auf
osten des in der Materie enthaltenen Sauerstoffes, oder des
auerstoffes des Wassers, oder auf Kosten beider zugleich.

Bei gehindertem Zutritte des Sauerstoffes und bei Mangel
on Wasser tritt Fäulniss und Verwesung gleichzeitig ein; die-
:n Zersetzungspunct nennt man *Vermoderung* (Aposepsie).

Mit *Gährung (Fermentatio)* bezeichnet man die Fäulniss
on vegetabilischen Substanzen, welche bei diesem Zersetzungs-
rocesse keinen oder keinen unangenehmen Geruch verbreiten.

Nach dem bekannten Verhalten der Elemente organischer
örper muss als Grundsatz angenommen werden, dass in einem
is Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zusammengesetzten
erwesenden Körper ein Theil oder aller Wasserstoff sich, als
er verbrennlichste Bestandtheil, zuerst und ausschliesslich mit
em einwirkenden Sauerstoffe verbindet und damit Wasser bil-
et; der Sauerstoff der Substanz bleibt mit den übrigen Ele-
:enten entweder zu einem oder mehreren an Wasserstoff är-
ieren Oxyden vereinigt, oder er verbindet sich mit einem Theile
es Kohlenstoffes der Materie zu Kohlensäure, die sich von
en übrigen Elementen trennt.

Der Kohlenstoff der Substanz geht allein und direct nicht
her eine Verbindung mit dem einwirkenden Sauerstoffe ein,
is bis aller damit verbundene Wasserstoff in Wasser verwan-
elt ist.

besondern Verwandtschaft, die sie zu einander haben, kein keine Art von Prädisposition auf sie einwirkt; sie erfolgt nur bei Gegenwart von Wasser, dessen Elemente meistens Antheil an dieser Umsetzung nehmen.

In dieser Beziehung sind die Producte der Fäulniss absolut ähnlich den Producten, die sich durch den Einfluss der Wärme auf organische Materien bilden.

Der einzige Unterschied zwischen der trocknen Destillation und der Fäulniss beruht darauf, dass der Einfluss, den die Flüchtigkeit oder Feuerbeständigkeit der Producte auf ihre Bildung ausübt, bei der Fäulniss hinwegfällt, so dass mithin beide nur in denjenigen Fällen vollkommen mit einander vergleichbar sind, wo aller Kohlenstoff Antheil an der Metamorphose nimmt. Man könnte die Fäulniss eine trockne Destillation nennen, welche im Wasser und in einer die gewöhnliche um etwas übersteigenden Temperatur vor sich geht, wenn der Ausdruck trockene Destillation dem Begriffe einer Metamorphose substituirt wird.

Traubenzucker und Essigsäurehydrat haben einerlei Zusammensetzung.

Der Zucker zerlegt sich bei seiner Fäulniss in Kohlensäure und Alkohol. Die Kohlensäure enthält $\frac{2}{3}$ von dem Sauerstoffe, der Alkohol allen Wasserstoff des Zuckers.

Die Essigsäure zerfällt in ihrer Metamorphose durch Wärme in Kohlensäure und Aceton. Die Kohlensäure enthält $\frac{2}{3}$ von dem Sauerstoffe, das Aceton allen Wasserstoff der Essigsäure.

Ein in Verwesung begriffener Körper fault, wenn die Luft abgeschlossen wird, ein in Fäulniss begriffener nimmt an der Luft Sauerstoff auf, er verwest.

Alle antiseptischen Materien verhindern die Verwesung, alle die Verwesung aufhebende Substanzen (Sublimat, Holzkohle) verhindern die Fäulniss.

Feuchte vegetabilische Materien verwesen an der Luft, sie nehmen Sauerstoff auf, der sich mit ihrem Wasserstoffe verbindet; der Sauerstoff der Substanz vereinigt sich mit einem Theile ihres Kohlenstoffes zu Kohlensäure, die sich als Gas entbindet.

In einer Atmosphäre von Wasserstoffgas hört die Verwesung dieser Materien auf, sie gehen in Fäulniss über, eben so

Formel $C_{36}H_{48}O_{24}$
aus, so werden bei seiner Verwesung 24 At.
Wasserstoff hinweggenommen, $H_{24}$
die sich mit 12 At. Sauerstoff zu Wasser verbinden. Von den Elementen, welche übrig bleiben $C_{36}H_{24}O_{24}$
trennen sich 6 At. Kohlensäure $C_{6}\ O_{12}$
es bleibt *Humus*, *Ulmin*, eine an Kohlenstoff reichere Verbindung, $C_{30}H_{24}O_{12}$ *)
welche Wasserstoff und Sauerstoff nicht in der Form von Wasser enthält, und die mithin fähig ist, weiter zu verwesen, d. h. durch Sauerstoff weitere Veränderungen zu erfahren. Denkt man sich allen Wasserstoff hinweggenommen und allen Sauerstoff in der Form von Kohlensäure von dem Holze getrennt, so bleiben $\frac{2}{3}$ von dem Kohlenstoffe der Substanz in mehr oder weniger feinzertheiltem Zustande.

Das erste Product dieser Verwesung ist *Humus*, das letztere der *Moder*. Der Moder ist Kohle, welche in Verbindung mit Wasserstoff und Sauerstoff in der Form von Wasser den Hauptbestandtheil des *Torfes* und der *Braunkohle* ausmacht **).

Reiner Moder, so wie er in dem Torfe und der Braunkohle enthalten ist, hat eben so wenig Einfluss auf die Ernährung und das Wachsthum der Pflanzen als feinzertheilte Holzkohle oder Kienruss, denn er ist ausschliesslich bedingt durch die bei der Verwesung des Holzes und des Humus erzeugte Kohlensäure. Jede Beurtheilung der Güte des Bodens aus der Menge der in Kali löslichen Materien wird damit unzuverlässig und ungenau.

Die *Fäulniss* entsteht in Folge einer Störung des Gleichgewichts in den Anziehungen der Elemente eines complexen organischen Atoms.

Das Endresultat dieser Umsetzung ist eine neue Ordnung der Elemente, welche ausschliesslich abhängig ist von der

*) Der von Hrn. Malaguti analysirte, aus dem Zucker durch Behandlung mit Säuren erhaltene Körper (*acide ulmique*, *ulmine*) enthält die in dieser Formel angeführten Verhältnisse an Elementen plus 3 At. Wasser.

**) Die Braunkohle von *Salzhausen*, *Nauheim* und *Laubach*, welche frei ist von bituminösen Bestandtheilen, enthält Sauerstoff und Wasserstoff in dem nämlichen Verhältnisse wie Wasser.

ben die Bestandtheile von 4 At. Kohlenstoff und 8 At. Wasserstoff abgeschieden haben.

Diese Entwickelungen sind, wie sich von selbst versteht, nur als Vermuthungen zu betrachten, die sich von den angenommenen nur in so fern unterscheiden, als sie eine Basis haben. Jedenfalls ist es eine merkwürdige Erscheinung, dass die sogenannten bösen Wetter in Braunkohlengruben nicht aus entzündlichen Gasen, sondern aus Kohlensäure bestehen, und dass alle Braunkohlenlager von dem Vogelsberge durch die Wetterau längs dem Taunus bis nach der Eifel hin ohne Ausnahme von Kohlensäurequellen begleitet sind, aus denen sich die zahlreichen Säuerlinge dieser Gegenden an allen Orten bilden, wo Quellen von süssem Wasser zu Tage kommen *).

In animalischen Materien geht die Metamorphose der Fäulniss leichter von statten als in vegetabilischen, theils weil die chemische Differenz ihrer Bestandtheile grösser ist, theils weil sie die Atome der vegetabilischen an Zusammengesetztheit bei weitem übertreffen.

Die grössere chemische Differenz liegt in der Verwandtschaft des Kohlenstoffes oder des Kohlenstoffes und des Wasserstoffes zum Sauerstoffe einerseits, und der einseitigen Verwandtschaft, welche der Stickstoff zum Wasserstoffe besitzt.

Alle stickstoffhaltige Materien, in denen die Mannigfaltigkeit und Leichtigkeit der Veränderungen, die sie durch die Einwirkung chemischer Agentien erfahren, eine auffallende Zusammengesetztheit erkennen lässt, oder in welcher die chemische Differenz ihrer Elemente überwiegend gross ist, er-

*) Ueber die Bildung der Säuerlinge aus Kohlensäure hat man in diesen Gegenden sehr bestimmte und interessante Beobachtungen gemacht. In der Nähe von Salzhausen befand sich vor einigen Jahren ein vortrefflicher Säuerling, welcher von der ganzen Umgegend in Gebrauch genommen war; bei dem Fassen der Quelle wurden die Seitenöffnungen, aus denen sich das kohlensaure Gas in Strömen entwickelte, zugemauert, und man hatte von dem Augenblicke an süsses Quellwasser. Bei dem Ausräumen des Mineralbrunnens bei Friedberg beobachtete Hr. Salineninspector Wilhelmi, dass die Kohlensäure von der Seite aus Canälen ausströmte; die Quelle, welche von unten kam, war süsses Wasser. Die nämliche Erfahrung wurde von Hrn. Oberbergrath Schapper bei dem Ausräumen des berühmten Fachinger Brunnens gemacht.

bilden, wenn ihnen die Bestandtheile des Wassers dargeboten werden, die Metamorphose der Fäulniss bei gewöhnlicher Temperatur.

Das einfachste Beispiel des letztern bieten das *Cyan*, die *Blausäure* und die *Cyansäure* dar, wenn sie mit Wasser in Berührung gebracht werden.

*Ameisensäure* und Ammoniak sind die Producte der Fäulniss der *Blausäure*.

*Kleesäure* und Ammoniak sind die Producte der Fäulniss des *Cyans*.

*Kohlensäure* und Ammoniak sind die Producte der Fäulniss des *Cyansäurehydrats*.

Cyansaures Ammoniak, blausaures Ammoniak, die sich gleichzeitig mit den angegebenen bilden, sind die Producte von gewöhnlichen chemischen Zersetzungen. *Harnstoff* und *Paracyanwasserstoff* und *Paracyansäure* sind Producte einer Symmorphose.

Das Ammoniak, das sich in diesen Metamorphosen bildet, entspricht dem Aceton oder dem Alkohol, bei der Metamorphose der Essigsäure oder der Fäulniss des Zuckers; auf der einen Seite entstanden Oxyde des Kohlenstoffes oder das Oxyd eines Kohlenwasserstoffes, auf der andern eine Stickstoffverbindung, welche allen oder den übrigen Wasserstoff enthält.

Von einer Prädisposition, wie bei gewöhnlichen Zersetzungen, kann hierbei keine Rede sein; es ist eine Spaltung in 2 zusammengesetzte Atome, die mit einander vereinigt bleiben.

Die Bildung des Harnstoffes aus den Elementen des cyansauren Ammoniaks muss nach ähnlichen Grundsätzen erklärt werden.

Er muss entstehen in Folge einer Theilung der Bestandtheile seines Radicals, des Kohlenstoffes und Stickstoffes in den Wasserstoff und Sauerstoff, und offenbar hat Hr. Dumas den chemischen Charakter des Harnstoffes am richtigsten aufgefasst, in so fern er ihn durch eine Formel ausdrückt, in der der Kohlenstoff mit allem Sauerstoffe und der Stickstoff mit allem Wasserstoffe verbunden gedacht wird.

Den nämlichen Grundsätzen nach muss die Umsetzung des Cyansäurehydrats in Cyamelid betrachtet werden.

*Harnstoff* und *Cyamelid* unterscheiden sich von dem *dop-*

*peltkohlensauren* und *kleesauren Ammoniak* nur dadurch, dass die letztern *Salze*, also Verbindungen sind, in denen sich die Bestandtheile ersetzen lassen durch Metalloxyde und Säuren, während wir keine Wege kennen, um das Amid durch eine analoge Verbindung, oder das Radical durch ein anderes Radical abzuscheiden und zu ersetzen; eben weil Harnstoff und Cyamelid keine Salze, sondern Verbindungen von Radicalen sind.

Viele stickstoffhaltige Materien, welche Bestandtheile von Thieren und Pflanzen ausmachen, erleiden von dem Augenblicke an, wo sie aufhören, dem lebenden Organismus anzugehören, wo sie mit Wasser und Luft zusammengebracht werden, eine fortschreitende Veränderung; sie gehen von selbst in Verwesung, in Fäulniss über. Blut und Pflanzensäfte können nicht mit Luft zusammengebracht werden, ohne dass sich ihre Beschaffenheit ändert; es wird Sauerstoff absorbirt, es beginnt Verwesung und in Folge derselben Fäulniss.

Die Fäulniss dieser Materien zerfällt in mehrere Perioden; die Verbindungen, welche im Anfange gebildet wurden, verschwinden gegen das Ende der Metamorphose; Kohlensäure Ammoniak, Wasser und ein dem Humus ähnlicher Körper sind die letzten Producte derselben.

Stickstofffreie, organische Verbindungen gehen, bis auf wenige Ausnahmen, im Zustande der Reinheit von selbst nicht in Fäulniss über; diese Metamorphose stellt sich nur dann ein, wenn sie mit in Fäulniss begriffenen, in der Regel also mit stickstoffhaltigen Substanzen in Berührung gebracht werden. *Faulendes Muskelfleisch*, *Urin*, *Hausenblase*, *Osmazom*, *Eiweiss*, *Käse*, *Gliadin*, *Kleber*, *Legumin*, *Blut* bringen, in Zuckerwasser gebracht, die Fäulniss des Zuckers (Gährung) hervor.

Im vorzüglichen Grade besitzt diese Eigenschaft ein Körper, dem man gerade deshalb den Namen *Ferment* gegeben hat. Man betrachtet das Ferment als eine chemische Verbindung, welche durch ihren Contact mit Zuckerwasser eine Zersetzung hervorruft.

Man verglich seine Wirkungsweise mit der des Silbers und Platins auf Wasserstoffhyperoxyd, welche beide, indem sie Zersetzung bewirken, nicht die geringste Veränderung erleiden; allein diese Ansicht ist bei genauer Betrachtung nur ein Aus-

ück der Erscheinung, sie giebt keinen Aufschluss über die
rsache, durch die sie bewirkt wird.

Das sogenannte *Ferment* entsteht in Folge einer Meta-
orphose, welche in zuckerhaltigen Pflanzensäften bei Zutritt
r Luft beginnt und bei Abschluss derselben ohne Unter-
echung bis zu einem gewissen Puncte fortfährt; in dem Fer-
ent findet sich aller Stickstoff der stickstoffhaltigen Bestand-
eile der Pflanzensäfte wieder, die man als *Pflanzeneiweiss*,
*leber*, *Pflanzenleim* kennt; es entsteht mithin in Folge einer
eränderung, die in diesen Materien vor sich geht; es besitzt
den meisten Fällen einerlei Beschaffenheit.

Wenn man die zahllosen wichtigen Beobachtungen, welche
n Thénard, Colin und andern über diesen Körper gemacht
orden sind, zusammenfasst, so ergiebt sich, dass es eine äus-
rst leicht veränderliche Materie ist, die in einer ununterbro-
ien fortschreitenden Metamorphose, Fäulniss, Verwesung oder
ährung, wie man sie nennen will, begriffen ist.

Ich werde versuchen, diesen Beobachtungen eine bestimmte
edeutung zu unterlegen, es wird sich daraus von selbst er-
eben, dass das Ferment kein eigenthümlicher Erreger ist, son-
ern Fäulniss und Gährung nur in Folge der Veränderung her-
orbringt, die es selbst erleidet.

*Das Ferment ist ein in Fäulniss und Verwesung begrif-
ner Körper*, es verwandelt den Sauerstoff der umgebenden
uft in Kohlensäure und entwickelt noch Kohlensäure aus sei-
er eignen Masse (Colin); unter Wasser fährt es fort, Koh-
nsäure, nach einigen Tagen übelriechende Gasarten zu ent-
ickeln (Thénard), und ist zuletzt in eine dem alten Käse
hnliche Masse verwandelt (Proust); seine Fähigkeit, Gäh-
ng zu erregen, ist mit der Vollendung dieser Fäulniss ver-
hwunden.

Zur Erhaltung der Eigenschaften des Ferments (zur Un-
rhaltung seiner Fäulniss) ist die Gegenwart des Wassers eine
edingung; schon durch blosses Auspressen wird seine Eigen-
haft, Gährung zu bewirken, verringert, durch Austrocknen
ird sie vernichtet; sie wird vernichtet durch *Siedehitze*, *Al-
hol*, *Kochsalz*, ein Uebermaass von *Zucker*, *Quecksilber-
xyd*, *Sublimat*, *Holzessig*, *schweflige Säure*, *salpetersaures*

*Silberoxyd, ätherische Oele*, durch alle Substanzen mithin, welche der Fäulniss entgegenwirken.

*Der unlösliche Körper, den man Ferment nennt, bewirkt die Gährung nicht.* Wenn man Bier- oder Weinhefe mit ausgekochtem, kaltem, destillirtem Wasser sorgfältig auswäscht, mit der Vorsicht, dass die Materie stets mit Wasser bedeckt ist, so bringt der Rückstand die Gährung in Zuckerwasser nicht mehr hervor. Diese Fähigkeit hat aber nun das Waschwasser erhalten, es verliert sie aber im Verlaufe von wenigen Stunden, wenn es der Luft ausgesetzt wird.

*Die Fähigkeit, welche der im Wasser lösliche Theil der Hefe besitzt, Gährung hervorzubringen, beruht nicht auf einer Wirkung durch den Contact;* die Hefe verliert ihre Gährungskraft augenblicklich durch Berührung mit Alkohol, ohne dass sie der letztere erhalten hatte. Ein heisser, klarer, wässeriger Aufguss von Ferment, mit Zuckerwasser in einem verschlossenen Gefässe zusammengebracht, bringt keine Gährung hervor; *sie wird durch den aufgelösten Theil bewirkt in Folge einer Zersetzung, die er selbst erleidet;* wenn nämlich der heisse Aufguss an der Luft erkaltet und einige Stunden damit in Berührung gelassen wird, so bringt er in Zuckerwasser eine lebhafte Gährung hervor (Colin); ohne zuvor der Luft ausgesetzt gewesen zu sein, tritt keine Gährung ein (Colin). Bei dem Contacte mit der Luft erfolgt eine Absorption des Sauerstoffes, der Aufguss enthält nach einigen Stunden eine bemerkliche Menge Kohlensäure.

Bei der Gährung des Zuckers mit Ferment gehen zwei Zersetzungsprocesse neben einander vor. Wenn in eine mit Quecksilber gefüllte graduirte Glocke 1 Cubikcentimeter mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührter Bierhefe und 10 Gr. einer Zuckerlösung gebracht werden, die 1 Gr. reinen Zukker enthält, so findet man in der Glocke nach 24 Stunden, wenn das Ganze einer Temperatur von 20—25° ausgesetzt gewesen ist, ein Vol. Kohlensäure, welches bei 0° und 0,76m. B. 245 bis 250 C. C. entspricht, = 0,485 bis 0,495 Gr. dem Gewichte nach; da aber die 11 C. C. Flüssigkeit ihr gleiches Volumen Kohlensäure enthalten, so hat man im Ganzen 255 bis 259 C. C. dem Volumen oder 50,3 bis 51,27 p. c. dem Gewichte nach Kohlensäure.

Thénard erhielt ferner von 100 Th. Rohrzucker 57,2 Th. Weingeist von 39° B., entsprechend 52,62 Alkohol.

100 Th. Zucker gaben mithin 51,27 Kohlensäure
52,62 Alkohol
103,89.

In der Kohlensäure und dem Alkohol findet man aber, so genau als man nur erwarten kann, den Kohlenstoff des Zuckers wieder.

Die Analyse des Rohrzuckers hat auf eine unzweifelhafte Weise ergeben, dass er die Elemente von 4 At. Kohlensäure, At. Aether und 1 At. Wasser enthält.

Aus den Producten seiner Gährung ergiebt sich, dass der Alkohol $\frac{2}{3}$, die Kohlensäure $\frac{1}{3}$ von dem Kohlenstoffe des Zuckers enthält, aber diese Producte enthalten 2 At. Wasserstoff und At. Sauerstoff mehr als der Zucker; es ist klar, dass die Elemente von einem Atom Wasser Antheil genommen haben an der erlittenen Veränderung.

Dem Verhältnisse nach, in welchem sich der Rohrzucker mit Aequivalenten von Basen verbindet, so wie aus der Analyse seines Oxydationsproductes, der Zuckersäure, hat man alle Wahrscheinlichkeit, zu glauben, dass 1 At. Zucker 12 Aeq. Kohlenstoff enthält. Keins von diesen Kohlenstoffatomen ist darin in der Form von Kohlensäure enthalten, denn man erhält den Kohlenstoff durch seine Behandlung mit übermangansauren Kali als Kleesäure wieder, und es ist unmöglich, Kleesäure aus Kohlensäure durch einen Oxydationsprocess hervorgehen zu machen. Der Wasserstoff des Zuckers ist darin nicht in der Form von Aether enthalten, denn durch Behandlung mit Säuren, namentlich mit concentrirter Salzsäure, erhält man daraus eine braune moderartige Kohle und Wasser, und man weiss, dass keine Aetherverbindung diese Art von Zersetzung erfährt.

Der Zucker enthält mithin weder fertig gebildete Kohlensäure, noch Alkohol oder Aether, noch irgend eins der andern zahlreichen Producte, die in Folge der Einwirkung fremder Agentien entstehen. Sein Verhalten charakterisirt ihn als ein complexes organisches Atom, sein Zerfallen in Alkohol und Kohlensäure geschieht in Folge einer Umsetzung seiner Elemente.

Bei der Gährung des Zuckers nehmen demnach, wie aus der Menge der erhaltenen Producte hervorgeht, die Elemente

des Ferments nicht den allergeringsten Antheil; es ist eine Spaltung eines complexen Atoms, ähnlich in ihrem Resultate den Metamorphosen, welche die organischen Atome durch die Wärme erleiden, jedoch mit dem Unterschiede, dass sie im Wasser vor sich geht und dass die Elemente des Wassers sich mit einem der gebildeten Producte verbinden. Während der Gährung des Zuckers hat das Ferment eine nicht minder merkliche Veränderung erlitten, seine Quantität hat abgenommen; wird der unauflösliche Theil desselben, der nach vollendeter Gährung zurückbleibt, benutzt, um in frischem Zuckerwasser Gährung auf's Neue hervorzubringen, so nimmt seine Quantität bei dieser zweiten Action wieder ab. Der unauflösliche Rückstand, welcher nach dieser zweiten Gährung übrig bleibt, besitzt auf frisches Zuckerwasser keine Wirkung mehr.

Von 20 Th. frischer Bierhefe und 100 Th. Zucker erhielt Thénard nach vollendeter Gährung 13,7 unlöslichen Rückstand; zum zweitenmale angewendet, verminderte sich seine Quantität auf 10 Th.; diese 10 Th. waren weiss, besassen die Eigenschaften der Holzfaser und verhielten sich völlig indifferent gegen frisches Zuckerwasser.

Aus dem Vorhergehenden ergiebt sich, dass bei der Gährung des reinen Zuckers mit Ferment beide neben einander eine Zersetzung erleiden, in deren Verfolg sie völlig verschwinden. Ihre Elemente ordnen sich zu neuen Verbindungen; von dem Zucker weiss man mit positiver Gewissheit, dass durch diese Umsetzung Kohlensäure und Alkohol gebildet werden, Verbindungen, die ihren Elementen nach darin vorhanden waren, bis auf 1 At. Wasser mehr, das sich im Alkohol wiederfindet; welches die Producte sind, die sich bei der Umsetzung des Ferments gebildet haben, ist nicht untersucht, nur in Beziehung auf seinen Stickstoffgehalt weiss man, dass er sich als Ammoniak in der gegohrnen Flüssigkeit wieder findet.

Das Ferment ist also ein in Zersetzung, in Fäulniss begriffener Körper; seine Fähigkeit erhält es durch Berührung mit dem Sauerstoffe, durch Verwesung; das unauflösliche Ferment, welches durch Waschen mit luftfreiem Wasser seine Eigenschaften eingebüsst hat, erhält sie wieder, wenn man es faulen lässt (Colin).

Bringt man zu dem in Metamorphose begriffenen Ferment

Zucker, so beginnt in diesem der nämliche Umsetzungsprocess, den es selbst erleidet. Ist die Menge des Ferments im Verhältnisse zu der Menge des Zuckers zu gering, so ist seine Fäulniss früher beendigt als die des Zuckers, es bleibt Zucker unzersetzt, in so fern die Ursache der Zersetzung, die Berührung nämlich mit einem in Zersetzung begriffenen Körper, fehlt. Der Zustand des Ferments, seine Auflöslichkeit im Wasser bedingt an und für sich eine langsamere Zersetzung. Ist die Menge des Ferments grösser, so ist die Fäulniss des Zuckers vor der des Ferments beendigt; eine Portion Ferment ist verschwunden, eine andere ist, in Zersetzung begriffen, zurückgeblieben; in frisches Zuckerwasser gebracht, fährt sie fort, so lange Gährung zu erregen, bis sie selbst alle Perioden ihrer eignen Metamorphose erlitten hat.

Eine gewisse Menge Ferment ist erforderlich, um eine Portion Zucker in Gährung zu bringen, aber seine Wirkung ist keine Massenwirkung, sondern sein Einfluss beschränkt sich lediglich auf sein Vorhandensein bis zu dem Zeitpuncte hin, wo das letzte Atom Zucker sich zersetzt hat. Das Ferment, als Erreger der Gährung, existirt mithin nicht, der unlösliche Theil besitzt diese Eigenschaft nicht, dem aufgelösten Theile, der durch seine Zersetzung entsteht, geht sie ebenfalls ab. Beide Materien erregen aber Gährung von dem Augenblicke an, wo sie durch den Einfluss der Luft und des Wassers eine Veränderung erleiden, deren letztes Resultat ihre eigne Zerstörung ist; es ist mithin kein eigenthümlicher Körper, kein Stoff oder Materie, welche Zersetzung bewirkt, *sondern diese sind nur Träger einer Thätigkeit, die sich über die Sphäre des in Zersetzung begriffenen Körpers hinaus erstreckt.*

Ich habe früher mehrere Thatsachen angeführt, welche die Existenz einer neuen Ursache, welche Verbindungen und Zersetzungen bewirkt, ausser allen Zweifel stellen, und darauf hingewiesen, dass es die nämliche Ursache ist, wodurch die Erscheinungen der Fäulniss, Gährung, Verwesung und Vermoderung bedingt werden. Den Beweis, dass meinem Schlusse keine Täuschung unterliegt, glaube ich in dem Vorhergehenden niedergelegt zu haben.

Ein in einer Metamorphose begriffener organischer Körper veranlasst in andern organischen Atomen eine Störung des

Gleichgewichts der Anziehungen seiner Elemente, sie ordnen sich je nach ihren besondern Anziehungen, das Resultat dieser Umsetzungen ist eine Theilung des Kohlenstoffes in den Sauerstoff und Wasserstoff der Substanz, Kohlensäure auf der einen und Kohlenwasserstoffverbindungen oder Oxyde von Kohlenwasserstoffverbindungen auf der andern Seite sind die Producte dieser Umsetzung bei stickstofffreien; Ammoniak, Schwefel- und Phosphorwasserstoff, freies Wasserstoffgas, Oxyde von Kohlenstoff, Stickstoff- und Wasserstoffverbindungen (*Käseoxyd, Käsesäure*) sind neben der Kohlensäure die Producte der Umsetzung stickstoffhaltiger Materien.

Alle Bemühungen, die Wirkung faulender Materien, in andern Fäulniss zu erregen, nach den gewöhnlichen chemischen Zersetzungen zu erklären, werden stets ohne Erfolg bleiben; auf alle Fragen nach den Ursachen dieser Metamorphosen wird man nie eine andere Antwort erhalten, als dass diese Ursache ein jeder Körper ist, dessen Elemente in einer Umsetzung begriffen sind.

Ueber eine Menge bekannter Erscheinungen kann man sich jetzt genügende Rechenschaft geben.

Aus frischem Pferdeharn erhält man bei Zusatz von Salzsäure eine verhältnissmässig reichliche Menge Hippursäure; lässt man den Harn in Fäulniss übergehen, so findet man keine Spur mehr davon; an ihrer Stelle enthält er aber Benzoësäure. Menschenharn giebt nach dem Abdampfen, mit Salpetersäure versetzt, eine Masse salpetersauren Harnstoff, gefaulter Harn enthält keinen Harnstoff mehr.

Amygdalin, mit Hefe und Zucker in Berührung, entwickelt nach einigen Monaten eine reichliche Menge Blausäure (Robiquet).

Eine Auflösung von Asparagin, so wie man sie durch Ausziehung der Althäawurzel mit kaltem Kalkwasser erhält, giebt beim Abdampfen einen dicken Schleim, aus dem sich reichlich Krystalle von Asparagin absetzen; lässt man die Flüssigkeit mit Hefe gähren, so ist alles Asparagin verschwunden; sie enthält nach vollendeter Gährung asparaginsaures Ammoniak.

Hr. Dumas theilte mir im Herbste 1837 die merkwürdige Erfahrung mit, dass es ihm gelungen sei, Harnstoff in kohlensaures Ammoniak bei Berührung mit einem Ferment in einer

höhern Temperatur zu zerlegen; diese Entdeckung gelangte nicht zur Kenntniss der Chemiker, weil unmittelbar darauf ein englischer Arzt Harnstoff in dem Harne eines an *Diabetes mellitus* leidenden Kranken nachgewiesen und dem Gewichte nach bestimmt hatte, nachdem der darin enthaltene Zucker durch Gährung zerstört worden war.

Bei der Darstellung von Harnzucker aus dem Harne eines Kranken, welcher in dem hiesigen akademischen Hospital in Behandlung kam, erhielt man aus der Mutterlauge des Harns, aus welcher der grösste Theil des Harnzuckers herauskrystallisirt war, bei Zusatz von Salpetersäure eine reichliche Menge Harnstoff, sie wurde mit Hefe versetzt und (1 Theil Syrup auf 5 Th. Wasser) bei 40 — 45° der Gährung überlassen.

Nach 5 Tagen war die Gährung vollendet; man erhielt bei der Destillation ammoniakhaltigen Weingeist, aber aus der Mutterlauge bekam man durch Salpetersäure keinen salpetersauren Harnstoff mehr.

Versuche mit gährender Zuckerlösung, der man *hippursaures* Natron, *Harnstoff*, *Asparagin* und andere Stoffe zusetzt, werden sehr bald zeigen, dass diese Materien verschwinden, wenn die Gährung in bestimmten Temperaturen sich vollenden lässt; wenigstens habe ich aus einer bei 35° gährenden Zuckerlösung, welcher Harnstoff zugesetzt worden war (1 Th. Harnstoff auf 32 Th. Zucker), aus der gegohrnen Flüssigkeit den Harnstoff nicht wieder erhalten.

Ich habe in dem Vorhergehenden diejenigen Fälle vorzugsweise im Auge behalten, wo die Metamorphose zweier Körper neben einander vor sich geht, ohne dass die Elemente des einen Antheil nehmen an der Entstehung von Producten, die durch die Zersetzung des andern gebildet werden. Wir haben aber Erfahrungen genug vor uns liegen, welche beweisen, dass unter abgeänderten Bedingungen alle oder ein Theil der Elemente, die sich in Action befinden, auf einander eine bestimmte Wirkung äussern, dass die Producte, welche in diesen Fällen entstehen, abhängig sind von dieser gegenseitigen Reaction.

Ich will zuerst an die merkwürdige Desoxydation erinnern, welche der Indigo erfährt, wenn er mit Pflanzenstoffen, *Waid*, *Kleie*, *Krapp* und einem Alkali bei einer bestimmten Temperatur in Berührung gebracht wird. Der im Handel vorkom-

mende Waid besteht aus den gefaulten und getrockneten Blättern der Waidpflanze (*Isatis tinctoria*); bei ihrer Berührung mit dem Indigo und einer hinreichenden Menge Wasser tritt eine bestimmte Reaction ein, deren Resultat eine Desoxydation des Indigo's, seine Löslichkeit in dem Alkali ist. Ist der Waid im Ueberschusse vorhanden, so ändern sich die entstehenden Producte, es entwickeln sich übelriechende Gase, die Menge des Indigo's nimmt von diesem Zeitpuncte an ab. Dieser Process besitzt durch das Vorhandensein des Alkali's, in so fern hierdurch eine chemische Prädisposition gleichzeitig in Thätigkeit genommen wird, nicht die reine Form der Gährung oder Fäulniss, allein man sieht leicht ein, dass das Alkali eine secundäre Rolle spielt, in so fern eine Veränderung des blauen Indigo, und zwar seine Verwandlung in desoxydirten Indigo, nicht gedacht werden kann, wenn dieses Product, als völlig unlöslich in Wasser, durch einen Körper, mit dem es sich verbindet, nicht löslich gemacht wird.

Ich will deshalb aus dieser Erscheinung keinen andern Schluss ziehen, als dass Waid die Fähigkeit besitzen muss, den Sauerstoff aufzunehmen, den der Indigo abgiebt; dass eine Desoxydation einer organischen Materie demnach hier erfolgt, durch eine damit in Berührung gebrachte andere organische Substanz, die selbst in dem Zustande der Zersetzung sich befindet.

Ich will an andere Thatsachen erinnern, welche, obwohl in ihrer Entwickelung bei weitem nicht hinreichend verfolgt, in ihren Resultaten dennoch unbestreitbar sind.

Der Saft von Runkelrüben, gelben Rüben, Zwiebeln enthält eine reichliche Quantität Zucker neben stickstoffhaltigen Materien, deren Zusammensetzung unbekannt ist; wenn diese Pflanzensäfte bei gewöhnlicher Temperatur oder in einer Temperatur von 35 — 40° sich selbst überlassen werden, so stellt sich eine lebhafte Gasentwickelung ein; der Rohrzucker geht in Traubenzucker über, es entwickelt sich kohlensaures Gas in Menge neben Kohlenwasserstoff und Wasserstoffgas, welche beide Gase ich übrigens nicht bemerkt habe; die Flüssigkeit enthält nach vollendeter Zersetzung eine reichliche Menge Milchsäure und Mannit, und man findet darin nicht entfernt das Aequivalent Alkohol, das der vorhandene Zucker hätte liefern müssen.

Milchsäure und Mannit enthalten beide keinen Stickstoff,

ie sind unzweifelhaft entstanden durch Zersetzung des Zuk-
ers, aber in Folge einer Metamorphose, welche in ihren Re-
iltaten durchaus verschieden ist von der gewöhnlichen Gäh-
ung. Mannit und Milchsäure enthalten die Elemente des was-
rfreien Traubenzuckers *minus* 1 At. Sauerstoff.

| | |
|---|---|
| Mannit | $C_6\ H_{14}\ O_6$ |
| Milchsäure | $C_6\ H_{10}\ O_5$ |
| | $C_{12}\ H_{24}\ O_{11}$. |

Die Entwickelung von Wasserstoff beweist, im Falle sie
eitere Beobachtungen bestätigen, dass eine Zersetzung von
'asser vor sich gegangen ist; allein dieses Wasser enthielt
ucker, einen Körper, welcher Wasserstoff und Sauerstoff in
m Verhältnisse wie im Wasser enthält, ein organisches Oxyd,
n dem man Grund hat, zu glauben, dass es seinen Sauerstoff
indestens nicht schwieriger abgiebt als das Wasser.

So viel ist gewiss, weder Milchsäure noch Mannit waren
r dieser Zersetzung in dem Pflanzensafte zugegen, und den
ucker abgerechnet beträgt ihre vereinigte Menge bei weitem
ehr als die Menge der fremden Materien, welche neben dem
ucker Bestandtheile dieser Pflanzensäfte ausmachen.

Eine ähnliche Mitwirkung von fremden Materien muss bei
r Gährung anderer Pflanzensäfte vorausgesetzt werden.

In den stickstoffhaltigen Bestandtheilen enthalten der Ho-
g, Traubensaft und andere Pflanzensäfte alle Bedingungen zur
iulniss, aber die Berührung mit Sauerstoffgas, mit Luft, d. h.
ne anfangende Verwesung, ist hierbei eine Bedingung, ohne
elche die Zersetzung nicht beginnt.

Die Beobachtung lehrt nun, dass mit der Absorption einer
einen Menge Sauerstoffgas der Pflanzensaft sich trübt und die
ersetzung ihren Anfang nimmt; die Flüssigkeit sättigt sich
it Kohlensäure, und von dem Augenblicke an, wo dieses Gas
cht mehr aufgenommen wird, stellt sich eine Gasentwicke-
ng ein.

Diese Periode der Metamorphose muss wesentlich getrennt
n der nun folgenden betrachtet werden, denn von diesem
itpuncte an kann der Zutritt des Sauerstoffes abgeschlossen
rden, ohne dass damit die Gährung aufhört.

Mit der eingetretenen Ruhe ist in der Flüssigkeit der Zuk-
r verschwunden; alle oder der grösste Theil der aufgelöst

vorhandenen stickstoffhaltigen Materien findet sich als Hefe oder Ferment in unauflöslichem Zustande wieder.

Diese Materie ist entstanden in Folge einer Veränderung, welche die aufgelösten stickstoffhaltigen Materien, die man als Pflanzenleim oder Eiweiss kennt, für sich nicht erleiden.

Wenn man sie, wie es gewöhnlich geschieht, als in Folge einer Oxydation oder Verwesung entstanden betrachtet, so muss der Sauerstoff, der zu ihrer Bildung nöthig war, von den Elementen des Zuckers oder des Wassers genommen worden sein. Sie bildet sich, wie bemerkt, wenn die Gährung begonnen hat, auch bei völligem Abschlusse der Luft.

Hieraus müssen jedenfalls an Wasserstoff reichere oder an Sauerstoff ärmere Producte entstehen, die sich in der Flüssigkeit oder den Niederschlägen vorfinden.

*Oenanthsäure*, *Kartoffel-* und *Getreidefuselöl* sind offenbar Producte der Gährung, erzeugt und gebildet durch die Mitwirkung fremder Materien, denn sie sind vor der Gährung in den Pflanzensäften nicht nachweisbar, und von dem Fuselöl der Kartoffeln weiss man mit positiver Gewissheit (Dubrunfaut), dass die höhere oder niedere Temperatur, die langsamere oder schnellere Beendigung der Gährung einen entscheidenden Einfluss auf seine Menge hat. Ich halte es für ausserordentlich wahrscheinlich, dass durch Zusatz von mannigfaltigen Pflanzenstoffen diese Producte sich in's Unendliche werden abändern und vervielfältigen lassen.

Aus der Fäulniss, welche der Pflanzenleim (Kleber) für sich bei Abschluss der Luft erleidet, weiss man mit Bestimmtheit, dass hierbei Kohlensäure und reines Wasserstoffgas frei werden, dass also in dem Acte seiner Umsetzung Wasser zerlegt wird, dessen Sauerstoff eine Verbindung eingeht. (Saussure. Proust.)

Die Gährung des Zuckers in Berührung mit Ferment ist mithin wesentlich verschieden von der Gährung eines Pflanzensaftes oder der Bierwürze; bei der erstern verschwindet das Ferment mit dem Zucker, bei der andern wird es neben oder in der Metamorphose *gebildet*, welche der Zucker erleidet.

Die Form und Beschaffenheit dieser unlöslichen Niederschläge hat von Seiten mancher Physiologen zu einer sehr sonderbaren Ansicht über die Gährung verführt.

Mit Wasser zertheilte Bier- und Weinhefe, unter einem guten Vergrösserungsglase betrachtet, stellt durchscheinende plattgedrückte Kügelchen dar, die zuweilen, in Reihen an einanderhängend, die Form von Vegetation annehmen; in den Augen Anderer sind sie manchen Infusorien ähnlich.

Es wäre gewiss eine höchst merkwürdige Erscheinung, wenn Pflanzenleim und Eiweiss, die sich in verändertem Zustande bei der Gährung des Bieres und der Pflanzensäfte abscheiden, bei dieser Abscheidung eine geometrische Gestalt annähmen, da diese Körper niemals in krystallisirtem Zustande beobachtet worden sind; diess ist nun nicht der Fall; sie scheiden sich ab, wie alle Substanzen, die keine krystallinische Beschaffenheit besitzen, in der Form von Kügelchen, die entweder frei herumschwimmen oder mit einander zusammenhängen.

Diese Naturforscher wurden durch diese Form verleitet, das Ferment für belebte organische Wesen, für Pflanzen oder Thiere zu erklären, welche zu ihrer Entwickelung die Bestandtheile des Zuckers sich aneignen und in der Form von Kohlensäure und Alkohol als Excremente wieder von sich geben; sie erklären hieraus die Zersetzung des Zuckers und die Vermehrung der Masse des zugesetzten Ferments bei der Biergährung.

Diese Ansicht widerlegt sich von selbst; in reinem Zukkerwasser verschwinden bei seiner Gährung der sogenannte Samen mit den Pflanzen, die Gährung findet statt, die Zersetzung des Zuckers erfolgt mit der des Ferments, ohne dass man eine Entwickelung oder Reproduction der Samen, Pflanzen oder Thiere bemerkt, welche als die Ursache des chemischen Processes von diesen Naturforschern angesehen wird.

Bei der Fäulniss thierischer Materien befinden sich ihre Elemente in einem unaufhörlichen Wechsel, in einem Zustande des gestörten Gleichgewichtes, der sich durch die schwächsten darauf einwirkenden Kräfte, durch fremde Materien, fremde Verwandtschaften und Wärme ändert und modificirt. Ein solcher Zustand scheint nun den fruchtbarsten Boden zur Entwickelung der unvollkommenen und niedrigsten Thierclassen, der mikroskopischen Thiere darzubieten, deren Eier sich, wie man weiss, auf die unbegreiflichste Weise überall hin verbreiten; sie entwickeln sich in diesen faulenden Materien und pflanzen sich in Myriaden fort, indem sie die neuen durch die

Fäulniss entstandenen Producte zu ihrer Nahrung verwenden.

Manche Naturforscher betrachten den chemischen Process der Fäulniss als eine blosse Folge der Erzeugung dieser Thiere; diess ist natürlich gerade so, als wenn man die Ursache der Fäulniss des Holzes und seiner Vermoderung von den Pflanzen herleiten wollte, zu deren Nahrung die verwesende Dammerde dient.

Allein diese Thiere entstehen in faulenden Materien nicht, wenn man die Bedingung ihres Vorhandenseins, den Contact mit der atmosphärischen Luft, abschliesst, so wenig wie im faulenden Käse Maden entstehen, wenn man die Fliegen abhält.

Diese Ansicht zerfällt in sich selbst, wenn man erwägt, dass mit dem Verschwinden des faulenden Körpers die Thiere sterben, dass nach ihrem Tode eine Ursache vorhanden sein muss, welche die Vernichtung ihres Organismus herbeiführt, welche die Bestandtheile ihrer Muskeln und Organe bestimmt, sich zu festen und gasförmigen neuen Producten umzusetzen. Diese Ursache ist dann doch zuletzt ein chemischer Process.

Die organische Chemie bietet in dem Verhalten ihrer Verbindungen zwei einander entgegengesetzte durchgreifende Erscheinungen dar.

1) *Es entstehen Körper von neuen veränderten Eigenschaften, indem sich die Elemente mehrerer Atome einer einfacheren Verbindung umsetzen und vereinigen zu einem Atom einer höheren Ordnung.*

2) *Es zerfallen zusammengesetzte Atome einer höheren Ordnung in 2 oder mehrere minder complexe Atome einer niedern Ordnung in Folge einer Aufhebung des Gleichgewichtes in der Anziehung ihrer Elemente.*

Diese Störung wird bewirkt:

a) durch Wärme,

b) durch Berührung mit einem differenten Körper,

c) durch den Einfluss eines in einer Metamorphose begriffenen Körpers.

---

*Nachtrag.*

Mehrere meiner Freunde, denen ich Gelegenheit hatte, vor dem Abdrucke meiner Abhandlung die darin entwickelten An-

sichten mitzutheilen, bemerkten mir, dass auch mit der Annahme der neuen Ursache, welcher ich die Erscheinungen der Gährung, Fäulniss und Verwesung zugeschrieben habe, die Theorie in so fern etwas Unbefriedigendes lasse, als man nicht einsähe, wie und auf welche Weise diese Ursache, das Zerfallen des Zuckers z. B., also die Erscheinung, bewirke.

Diese Anforderung an eine Theorie geht eigentlich über die Grenzen der Naturforschung hinaus, denn bei allen Naturerscheinungen haben wir über die Wirkungsweise der Ursache, durch die sie hervorgebracht werden, nur Vorstellungen, Hypothesen; sie dienen uns, um diese Wirkungsweise zu versinnlichen. Diese Arten von Ansichten wechseln mit den herrschenden Ideen der Zeit; sie können falsch sein und sich ändern, ohne dass damit die Existenz der Ursache aufhört; ich habe, so viel in meinen Kräften stand, Hypothesen vermieden und mich nur an die Erscheinungen gehalten.

Die atomische Theorie umfasst z. B. eine Vorstellung oder Erklärung der chemischen Proportionen, allein diese Vorstellung kann durchaus falsch sein, ohne dass deshalb 100 Th. Sauerstoff aufhören, ein Aequivalent für 442 Chlor zu sein. Die Ursache, dass sich Schwefelsäure und Kali mit einander verbinden, nennen wir Affinität, wie aber diese Kraft eine Vernichtung der Eigenschaften des Schwefels und Quecksilbers in dem Zinnober bewirke, diess ist uns völlig unbekannt.

Ich habe mich bemüht, die Regeln, nach denen die Theilung der Elemente in den Metamorphosen organischer Körper vor sich geht, festzustellen, und die Ursachen berührt, durch die sie bewirkt werden. Jede Störung des Gleichgewichts in der Anziehung der Elemente eines complexen organischen Atoms bewirkt bei sehr zusammengesetzten Atomen im Allgemeinen eine Umsetzung der Elemente zu neuen Verbindungen.

Unter den Ursachen, welche Störungen dieser Art hervorbringen, habe ich eine bis jetzt nicht beachtete hervorgehoben; es ist diess, wie ich auseinandergesetzt habe, der Einfluss, den zwei Körper auf einander ausüben, von denen sich der eine in einer chemischen Action, Oxydation, Zersetzung, Gährung, Fäulniss, oder wie man sie nennen will, befindet.

Dass ein Einfluss von dem einen Körper auf den andern ausgeübt wird, kann nicht als eine aus der Luft gegriffene Hy-

pothese angesehen werden; es liesse sich nur dann in Frage stellen, wie man die Thatsachen leugnen wollte, durch die er sich zu erkennen giebt; allein diese Thatsachen beruhen nicht auf einem Raisonnement.

Es giebt noch viele Ursachen, welche neben der Verwandtschaft das Bestehen einer Verbindung zu erhalten oder aufzuheben vermögen, Ursachen, die wir gewöhnlich nicht in Rechnung ziehen; so existirt z. B. in jeder Verbindung ein statisches Moment zwischen den Kräften, die sie zusammenhalten; das Beharrungsvermögen der Atome der Elemente in dem Zustande oder dem Orte, wo sie sich befinden, wirkt hierbei wie eine besondere Thätigkeit.

Dass die Trägheit eine Rolle in den chemischen Processen spielt, bedarf keines Beweises, denn sie gehört im Allgemeinen der Materie an.

Wir sehen Essigsäurehydrat in völliger Ruhe bis weit unter den Punct erkalten, bei welchem sie feste Form annimmt, ohne zu krystallisiren; eine kleine Erschütterung reicht hin, um sie augenblicklich erstarren zu machen. Um in einer bestimmten Weise sich anzuziehen und zu ordnen, muss die Trägheit zuvörderst überwunden werden, die Atome müssen sich in Bewegung befinden.

Ich vermische eine Auflösung von einem Kalisalze mit Weinsteinsäure und erhalte keinen Niederschlag von Weinstein; ich setze die Flüssigkeit in heftige Bewegung und augenblicklich trübt sie sich und setzt Krystalle ab.

Eine Auflösung von einem Bittererdesalze, welche durch phosphorsaures Ammoniak nicht getrübt wird, setzt augenblicklich dieses Salz an den Gefässwänden ab, an den Stellen, wo diese mit einem Glasstabe in der Flüssigkeit gerieben worden sind. Die Bewegung, mithin die Ueberwindung des Beharrungsvermögens verursachte also in den so eben angeführten Bildungs- und Zersetzungsprocessen eine augenblickliche andere [illegible]agerung der Atome eines Körpers, das heisst die Bildung einer [illegible]bindung, die vorher nicht da war. Die Atome müssen [illegible]keit besitzen, sich auf diese bestimmte Weise zu ordnen [illegible] sonst würde Reibung und Bewegung darauf ohne [illegible]ten Einfluss sein *).

*) [illegible] sieht leicht, dass der Begriff, den der Chemiker mit dem [illegible] unendlich *klein* verbindet, nicht in mathematischer Be-

Arragonit und Kalkspath sind, chemisch betrachtet, identische Körper, allein ihre Krystallform beweist, dass ihre Atome auf eine verschiedene Weise geordnet sind; die Atome des Arragonits *liegen nicht in den Richtungen, wo ihre Anziehung am stärksten ist;* beim Erhitzen des Arragonits heben wir das Beharrungsvermögen auf, wir setzen seine Atome in Bewegung und in dem Augenblicke zerspringt der Krystall mit grosser Kraft zu einem Haufwerke von Krystallen von Kalkspath; sie haben sich zu einem neuen Körper auf eine neue Weise geordnet. Hätte diese neue Ordnung zwischen den Atomen seiner Elemente stattgefunden, so hätten wir eine reine Metamorphose durch Wärme.

In der gährenden Zuckerlösung befinden sich die Atome des Zuckers in Berührung mit Ferment, mit einem faulenden Körper, dessen Atome sich in einer besändigen Umsetzung, in einer unaufhörlichen Bewegung befinden.

Wären die Atome des Zuckers mit derselben Kraft zusammengehalten, wie die Elemente in dem schwefelsauren Kali, so würden sie so wenig wie dieses die geringste Aenderung durch das Ferment oder den faulenden Körper erleiden. Diess ist aber nicht der Fall. Die Elemente aller organischen Atome, welche fähig sind, Metamorphosen zu erleiden, behaupten ihren Zustand nur durch die Trägheit, durch das Beharrungsvermögen.

Der Beweis ist leicht zu führen: Die Kraft, mit welcher die Atome zu einer Verbindung zusammengehalten sind, giebt sich lediglich durch den Widerstand zu erkennen, den dieser Körper einem andern entgegensetzt, der ihn zu verändern strebt. Bei sehr zusammengesetzten organischen Atomen bemerken wir aber keinen Widerstand, ihre Elemente ordnen sich auf die regelloseste und mannigfaltigste Weise, je nach den Materien, die man darauf einwirken lässt.

Aehnlich also, wie die Wärme das statische Moment in

deutung genommen werden darf. Die Atome sind nicht unendlich klein, denn sie *wiegen*, sie sind nicht sichtbar, aber deshalb nicht unendlich klein. Eine Million *unendlich kleiner* Theile zusammengelegt, wiegen so viel als wie *Ein* unendlich kleiner Theil, nämlich *nichts*. Man hat es stets in der Chemie mit Gruppen, mit Massen zu thun, welche, je nach der Art wie sie geordnet sind, verschiedene Eigenschaften zeigen.

den Elementen sehr vieler Verbindungen aufzuheben fähig ist, geschieht diess durch einen Körper, dessen Elemente sich selbst in dem Zustande des aufgehobenen Gleichgewichtes befinden; die Bewegung, in der sich seine Atome befinden, theilt sich den Atomen der Elemente des Zuckers mit, sie hören auf, in dem Zustande zu beharren, in welchem sie Zucker bilden, und sie ordnen sich nach ihren besonderen Anziehungen. Ich habe zu zeigen gesucht, dass die Art und Weise, wie sie sich ordnen, bei allen Metamorphosen die nämliche ist, mögen sie durch Wärme oder Verwandtschaft oder durch die so eben berührte Ursache vor sich gehen, vorausgesetzt, dass keine fremden Anziehungen störend hierbei einwirken.

Diess ist aber gerade der Charakter einer organischen Metamorphose, die man nach den Gesetzen der gewöhnlichen chemischen Ze[illegible] nur dann zu erklären versuchen kann, wenn man [illegible] Zucker und schwefelsaurem Kali keinen [illegible]terschie[illegible] will.

An [illegible] in das Wesen der organischen Natur und Verh[illegible] Verbindu[illegible] kann nicht gedacht werden, [illegible] wi[illegible] entschli[illegible] uns zu andern oder höheren [illegible]achtu[illegible] heben [illegible] die sind, an welche wir in d[illegible] chen [illegible] wöhnt haben. Gewiss ist [illegible] schw[illegible] htige[illegible] aufinden, der zur Wahrheit [illegible] rt, [illegible] mühe[illegible] Erkenntniss zurückzuwei[illegible] [illegible] und [illegible] er nicht vermeiden liessen, [illegible] vorwärts bringen.

[illegible] der [illegible] Menschen, dass jede Ansicht [illegible] ft; allein wenn zwei Perso[illegible] [illegible] geht, Schlüsse aus gewissen [illegible] eine halbe Stunde über einen [illegible] n sie einander nicht. Entwe[illegible] [illegible] worüber man in einer halben [illegible] man will sich gegenseitig nicht [illegible] ht ein Men[illegible] nicht hin,

[illegible] ungen [illegible] chen Natur, [illegible] den Princi[illegible] [illegible] en sie mög[illegible] [illegible] er Theorie also

verlangen zu wollen, dass sie alles bis dahin Unerklärliche erklären solle, diese Anforderung würde die Grenzen der Billigkeit übersteigen. Die Wirkung des Emulsins auf Amygdalin, die des Kalbsmagens auf geronnenes Eiweiss und Zucker, die der Diastase auf Stärke gehören hierher. Ich habe eine bestimmte Vorstellung entwickelt über die Metamorphose der Essigsäure in Aceton und Kohlensäure, über die des Zuckers in Alkohol und Kohlensäure; sie führt vielleicht dahin, die des Pepsins oder des Emulsins zu erklären, allein die Producte dieser Umsetzungen sind uns gänzlich unbekannt; eine Ansicht über ihre Bildung muss der Zukunft überlassen bleiben.

---

## XX.

## *Ueber die Zusammensetzung der Flüssigkeit, welche sich beim Zusammenpressen des Leuchtgases bildet.*

Von

J. P. COUËRBE.

(*Ann. de Chim. et de Phys. Oct. 1838. p. 184.*)

Das stark zusammengepresste Leuchtgas setzt eine flüssige, riechende und flüchtige Substanz ab. Sie ist gewöhnlich braun, trübe und mit sehr verschiedenen in Suspension erhaltenen Stoffen verunreinigt. Oft bedeckt sie einen geringen Absatz von Rost, sandigen Stoffen, welche ohne Zweifel von den Apparaten herrühren. Auch bituminöse Kohle befindet sich in diesem Absatze.

Man besitzt bereits eine Analyse einer analogen vom Oelgase erhaltenen Flüssigkeit, die wir Faraday verdanken. Meine Arbeit wird daher eine weitere Ausführung der von Faraday sein und muss sich daher eng an sie anschliessen.

[illegible] Faraday sich in einer günstigeren Stellung befand, [illegible] die Flüssigkeit in dem Augenblicke sammeln, wo [illegible] Apparate kam, sie in Frostgemenge bringen und [illegible] Producte unter dem Nullpuncte oder einige Grade [illegible]rsuchen. Auch hat er einen Körper entdeckt, wel[illegible] völlig in Dampf übergeht. Da ich mich nicht in [illegible]chen Lage befand, so will ich die Flüssigkeit wählen,

den Elementen sehr vieler Verbindungen aufzuheben geschieht diess durch einen Körper, dessen Elemente sich in dem Zustande des aufgehobenen Gleichgewichtes befinden; die Bewegung, in der sich seine Atome befinden, theilt sich den Atomen der Elemente des Zuckers mit, sie hören auf, in dem Zustande zu beharren, in welchem sie Zucker bilden, und sie ordnen sich nach ihren besonderen Anziehungen. Ich habe zu zeigen gesucht, dass die Art und Weise, wie sie sich ordnen, bei allen Metamorphosen die nämliche ist, mögen sie durch Wärme oder Verwandtschaft oder durch die so eben berührte Ursache vor sich gehen, vorausgesetzt, dass keine fremden Anziehungen störend hierbei einwirken.

Diess ist aber gerade der Charakter einer organischen Metamorphose, die man nach den Gesetzen der gewöhnlichen chemischen Zersetzungen nur dann zu erklären versuchen kann, wenn man zwischen Zucker und schwefelsaurem Kali keinen Unterschied annehmen will.

An eine Einsicht in das Wesen der organischen Natur und das Verhalten ihrer Verbindungen kann nicht gedacht werden, wenn wir uns nicht entschliessen, uns zu andern oder höheren Betrachtungen zu erheben, als wie die sind, an welche wir uns in der unorganischen Chemie gewöhnt haben. Gewiss ist es schwierig, den richtigen Weg aufzufinden, der zur Wahrheit führt, allein alle Bemühungen nach Erkenntniss zurückzuweisen, weil sich hier und da Irrthümer nicht vermeiden liessen, diess würde uns zurück, aber nicht vorwärts bringen.

Es liegt in der Natur des Menschen, dass jede Ansicht unbewusst den Gegensatz hervorruft; allein wenn zwei Personen, denen die Fähigkeit nicht abgeht, Schlüsse aus gewissen Prämissen zu ziehen, länger als eine halbe Stunde über einen Gegenstand streiten, so verstehen sie einander nicht. Entweder sind die Prämissen falsch, worüber man in einer halben Stunde einig werden kann, oder man will sich gegenseitig nicht verstehen; im letztern Falle reicht ein Menschenalter nicht hin, um eine Wahrheit zu beweisen.

Es giebt noch viele Erscheinungen in der organischen Natur, die wir bis jetzt nicht begreifen können; sie nach den Principien von Umsetzungen erklären zu wollen, mit denen sie möglicherweise in keiner Beziehung stehen, von einer Theorie

$$\begin{array}{l} C_{12}H_7 \\ C_8\ H_2 \times 4 = C_{12}H_8 \\ C_{23}H_{17} \\ C_{23}H_{18}. \end{array}$$

Pelletier und Walter haben sich ebenfalls mit dem Oele beschäftigt, welches sich zugleich mit dem Gase bildet und das sich ohne die Zusammenpressung desselben absetzt, und sie haben 3 eigenthümliche Kohlenwasserstoffe entdeckt, nämlich:

Die *Retinnaphtha*, deren spec. Gew. 0,86 ist und die bei 108° siedet, $C_7\ H_4$ zur Formel hat und deren Dampf eine Dichtigkeit von 3,23 besitzt.

Das *Retinyl*, dessen spec. Gew. 0,87 bei 13° C. ist, das nur erst bei 150° siedet, aus $C_9\ H_6$ besteht und dessen Dampf eine Dichtigkeit von 4,242 hat.

Das *Retinol*, welches bei 240° siedet, ein spec. Gew. von 0,9 hat, aus $C_{16}H_8$ besteht und dessen Dampf eine Dichtigkeit von 7,11 hat.

Die Abhandlung von Pelletier und Walter ist sehr ausgedehnt; da sie aber eine ganz verschiedene Frage betrifft, so beschränke ich mich auf die Angabe dieser kurzen Notiz.

Das braune Oel, welches mir zugestellt wurde, hatte einen starken Geruch, ziemlich analog dem des Phosphorwasserstoffes. Es löste das Caoutchouk mit der grössten Leichtigkeit auf. Es rührte von Harzen her, ein wenig Oel hatte auch an seiner Bildung Theil genommen. Die Zusammensetzung und Dichtigkeit dieser Substanz können verschieden sein, je nachdem das Gas aus der oder jener Substanz bereitet ist, so wie auch je nach der Temperatur und wahrscheinlich auch nach dem Drucke, dem es unterworfen wurde. Dieses ätherische Oel ist keine blosse Condensirung des Gases, es ist das Resultat der Wirkung des Feuers auf die dem Versuche unterworfenen Substanzen, und das Gas leuchtet um so mehr, je mehr es von diesem Dampfe enthält. 1000 Cubikfuss können nach Faraday im Mittel ungefähr 4 Liter Flüssigkeit erzeugen.

Die Menge dieses zu den Versuchen angewandten Oeles betrug ungefähr eine halbe Bouteille. Wird es der Destillation unterworfen, so giebt es ein fast farbloses Product. Der Rückstand betrug 2 Unzen, die fast ganz aus sehr zertheilter Kohle, einem bituminösen Theer und Spuren von Naphthalin bestanden. Ich habe zur Erforschung seiner Natur keinen Versuch angestellt,

Das Product der Destillation wurde in eine Flasche mit Chlorcalcium gebracht, um das Wasser davon abzuscheiden. Das Digeriren dauerte mehrere Tage. Das Ganze wurde öfters geschüttelt, um die Absorption des Wassers zu beschleunigen. Nachher wurde zum zweiten Male in derselben Flasche destillirt, welche zuerst in ein Wasserbad und nachher in ein Oelbad gebracht wurde. Die Dämpfe wurden in ein kalt gehaltenes Schlangenrohr geleitet und in passenden Gefässen gesammelt, wo sie in condensirtem Zustande ankamen. Bei den verschiedenen Producten änderte ich die Versuche beträchtlich ab. Bald sammelte ich diejenigen, welche bei 40, 45, 70 und 100° u. s. w. überdestillirten. Andere Male nahm ich die, welche von Temperaturen herrührten, die zwischen den angebenen lagen, und analysirte sie auch. Durch ein Verfahren wie dieses gelang es mir, die einfachen Producte zu erhalten, welche, mit einander gemengt, die Kohlenwasserstoffe von complicirter Zusammensetzung ausmachen. Da die flüssigen Substanzen keinen gehörig bestimmten Punct, wo man mit der Operation aufhören muss, anzeigen, so ist es ohne dieses Verfahren unmöglich, zu befriedigenden Resultaten zu gelangen, weil Körpergemenge dieser Art bis in's Unendliche mit den Graden der Flüchtigkeit abwechseln, indem die Dämpfe sich gegenseitig mit fortreissen.

Ungeachtet der Vorsichtsmaassregeln, welche ich bei der Abscheidung der Zusammensetzungen angewendet habe, deren Analyse ich weiter unten geben will, betrachte ich sie nicht als chemisch rein. Dieser Grad von Reinheit ist aber unnöthig. Wesentlich für mich ist, einfache Formeln erhalten zu können, welche etwas ausdrücken, und die entsprechenden Dichtigkeiten der Dämpfe aufzufinden, ohne dass es nöthig ist, sie multiple und submultiple Umwandlungen erleiden zu lassen. Sind die Bedingungen erreicht, so scheint mir die Annahme logisch richtig zu sein, dass man es mit unmittelbaren einfachen Stoffen zu thun habe. Aus diesem Grunde betrachte ich die Kohlenstoffe $C_6 H_3$, $C_4 H_4$ von Faraday als besondere Körper, und die in der Tabelle aufgeführten als Gemenge, deren Bestimmung durch Versuche mir unmöglich zu sein scheint.

Indem ich diesen etwas langwierigen Gang befolgte, erhielt ich 6 Kohlenwasserstoffe von einfacher Zusammensetzung. Jedes Product wurde beim Steigen des hunderttheiligen Ther-

mometers um 5° gesammelt, d. h., wenn sein Siedepunct bei 52° war, sammelte ich von 50 — 55°. Der Normalkörper befindet sich daher im Mittel von diesen beiden Temperaturen. Nachher unterwarf ich ihn einer Destillation, um ihn reiner zu erhalten. Ich erhielt auf diese Weise zuletzt eine Flüssigkeit, deren Siedepunct nicht mehr als 2° während ihrer vollständigen Destillation verschieden war. Zwischen den Temperaturen

28 und 32°
50 und 55
80 und 85
95 und 100
140 und 150
65 und 70

erhielt ich, gereinigt, wie ich oben erwähnt habe, die Kohlenwasserstoffe A B C D E F. Bei den 5 erstern bleibt der Wasserstoff constant und der Kohlenstoff nimmt zu wie die Zahlen 1, 2, 3, 4, 5. Das sechste ist wahrscheinlich ein Gemenge. Seine Condensirung ist $\frac{1}{5}$ seiner Formel.

Ehe ich weiter gehe, ist es nicht unnütz, zu erwähnen, dass die Puncte, wo mit der Destillation aufgehört wurde, bei den angegebenen Zahlen lagen, und dass über diese mittleren Temperaturen hinaus die Destillation merklich nachliess. Jede angegebene Temperatur gab sehr verschiedene Mengen von Flüssigkeit. 28° gab ausserordentlich wenig, 50° mehr, 80 und 100° gaben viel, und 140° fast das Viertel der Flüssigkeit. Die bei Seite gesetzte Menge X betrug ungefähr den dritten Theil der ganzen Masse.

Nach der Zusammensetzung und dem Zustande von Condensation dieser verschiedenen Kohlenwasserstoffe will ich sie durch folgende Namen bezeichnen:

A = $\frac{4}{4}$ Kohlenwasserstoff (*tétracarbure quadrihydrique*).
B = $\frac{5}{4}$ Kohlenwasserstoff (*pentacarbure quadrihydrique*).
C = $\frac{6}{4}$ Kohlenwasserstoff (*hexacarbure quadrihydrique*).
D = $\frac{7}{4}$ Kohlenwasserstoff (*heptacarbure quadrihydrique*).
E = $\frac{8}{4}$ Kohlenwasserstoff (*octocarbure quadrihydrique*).
F = Vielfachkohlenwasserstoff (*polycarbure hydrique*).

Die Wirkung des Chlors auf diese verschiedenen Kohlenwasserstoffverbindungen erfolgt wie die auf den Doppeltkohlenwasserstoff von **Faraday** ($\frac{4}{2}$ Kohlenwasserstoff). Der Versuch wurde in dem Condensationsapparate von **Liebig** angestellt, und es

wurde eine krystallinische Substanz erhalten, welche durch den Gasstrom mit fortgerissen und in einer mit dem Apparate verbundenen langen Röhre gesammelt wurde. Die klebrige Substanz, welche bei diesem Versuche sich bildet, wurde so dick, dass sie sich dem Durchgange des Chlors in dem Condensator widersetzte. Es fand eine Bildung von Chlorwasserstoffsäure während der Operation statt, welche mehrere Tage dauerte. Obgleich diese Thatsachen bekannt sind, so führe ich sie doch an, da meine Absicht war, sie auch zu untersuchen und sie zugleich mit den Reactionen von einer andern Art zu geben. Ich will mich für jetzt darauf beschränken, die hauptsächlichsten physischen Charaktere und die Zusammensetzung der Producte anzugeben, welche bei der Verdichtung des Leuchtgases entstehen.

A. $\frac{1}{4}$ *Kohlenwasserstoff.*

Dieser Kohlenwasserstoff ist bis zur Temperatur von 28 bis 30° flüssig. Bei einer Kälte von 15° ändert er seinen Aggregatzustand nicht. Bei 30° geht er völlig in Dampf über. Er wurde durch Destillation der Hauptflüssigkeit erhalten und in einer gekrümmten und mit einem Frostgemenge umgebenen Röhre gesammelt. Das Liter seines Dampfes wiegt 2,608, seine Dichtigkeit ist folglich 2,00. Diese Resultate ergaben sich aus folgendem Versuche, der in Gay-Lussac's Apparate angestellt wurde:

| | |
|---|---|
| Kohlenwasserstoff | 0,603 |
| Stand der Quecksilbersäule der Eprouvette über dem Niveau | 0,070 |
| Höhe der Flüssigkeit | 0,310 |
| Corrigirter Druck | 0,7374 |
| Temperatur des Dampfes | 69. |
| Volumen des Dampfes | 320 Cubikcent. |

Die allzu geringe Menge Substanz und der Verlust, den ich beim Zerbersten einiger zu dünnen Kugeln erlitt, im Augenblicke, als ich sie in das Quecksilber tauchte, um sie in die Eprouvette zu bringen, hinderten mich, analytische Versuche mit derselben anzustellen. Indem ich jedoch annahm, dass Kohlenstoff und Wasserstoff darin zu gleichen Volumen enthalten sind, so würden 4 Vol. Kohlenstoffdampf

und 4 Vol. Wasserstoff seine Zusammensetzung darstellen. Denn $C_4 H_4$ = 1,9628 und der Versuch gab 2,000. Dieser Körper würde daher mit dem von Faraday entdeckten isomerisch sein, der bei 0° in Dampf übergeht. Hier haben wir dieselbe Zahl, dasselbe Verhältniss, dieselbe Condensation, und eines Theils hat man bei 0° ein Gas, andern Theils eine Flüssigkeit.

B. $\frac{4}{3}$ *Kohlenwasserstoff.*

Er ist wie der vorige farblos, kommt bei 50° in's Sieden, besitzt in Vergleich mit dem Wasser eine Dichtigkeit von 0,709 bei einer Temperatur von 14°. Die Dichtigkeit seines Dampfes ist 2,354 und das Liter desselben wiegt 3,059. Versuch:

| | |
|---|---|
| Flüssigkeit | 0,695 |
| Quecksilbersäule | 0,070 |
| Höhe der Flüssigkeit | 0,300 |
| Druck | 0,743 |
| Temperatur | 58° |
| Vol. des Dampfes | 305 Cubikcent. |

Die Elementaranalyse gab bei 2 Versuchen folgende Resultate:

| | | |
|---|---|---|
| 1) | Substanz | 0,526 |
| | Kohlensäure | 1,569 |
| | Wasser | 0,546. |
| 2) | Substanz | 0,609 |
| | Kohlensäure | 1,950 |
| | Wasser | 0,640. |

Das Mittel dieser beiden Analysen gab in 100 Th.:

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff | 88,136 |
| Wasserstoff | 11,587 |
| Verlust | 0,277. |

Offenbar kann der Verlust hier nur Kohlenstoff sein, denn es ist äusserst schwierig, die letzten Portionen von diesem Körper zu erhalten. Bezieht man daher diesen Verlust auf den Kohlenstoff, so erhält man 88,413. Ich will folglich die Formel $C_8 H_4$ dafür annehmen, und für seine durch Berechnung gefundene Zusammensetzung:

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff | 88,37 |
| Wasserstoff | 11,63. |

Diese Resultate stimmen wirklich mit der Dichtigkeit des Dampfes überein, welche ich daraus abgeleitet habe. Denn

5 Vol. Kohlenstoff 2,1095
4 - Wasserstoff 0,2752

ben die durch Rechnung gefundene Dichtigkeit 2,3847. Ich hliesse endlich daraus, dass dieser neue Kohlenwasserstoff aus Vol. Kohlenstoff und 4 Vol. Wasserstoff, zu einem Volumen rdichtet, besteht.

C. ⅘ *Kohlenwasserstoff.*

Diese neue Zusammensetzung, welche, wie die vorige, üssig ist, hat zum spec. Gew. die Zahl 0,8022. Sie ist n wenig gelblich, kommt zwischen 80 und 85° in's Sieden. ie aus Versuchen abgeleitete Dichtigkeit ihres Dampfes ist ,802. Data:

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff | 0,797 |
| Quecksilbersäule | 0,060 |
| Höhe der Flüssigkeit | 0,300 |
| Druck | 7,7433 |
| Temperatur | 93° |
| Vol. des Dampfes | 317,5. |

2 Versuche, um das Verhältniss der Elemente des ⅘ Kohnwasserstoffes zu bestimmen, gaben:

| | | |
|---|---|---|
| 1) | Kohlenstoff | 0,707 |
| | Kohlensäure | 2,290 |
| | Wasser | 0,620. |
| 2) | Kohlenstoff | 0,532 |
| | Kohlensäure | 1,730 |
| | Wasser | 0,470. |

Diese Resultate, auf 100 gebracht, gaben im Mittel folnde Elementarzusammensetzung:

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff | 89,788 |
| Wasserstoff | 9,767 |
| Verlust | 0,445. |

Wenn man die Formel $C_6 H_4$ annimmt, welche mir die eoretische Zusammensetzung auszudrücken scheint, welche auf lgende Zahlen leitet:

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff | 90,18 |
| Wasserstoff | 9,82, |

gehört der Verlust dem Kohlenstoffe an. Es ist äusserst hwierig, den ganzen Kohlenstoff dieser Substanzen zu verennen. Die Kugeln, deren man sich bedient, um die Flüs-

sigkeit auf den Boden der Röhre zu bringen, sind zuweilen wendig mit einer dünnen Schicht einer braunen Substanz üb zogen, welche kein reiner Kohlenstoff ist, ein Umstand, w cher hindert, sie zu wiegen, um ihr Gewicht in das Resu der Analyse aufzunehmen. Ich habe die Versuche sehr ab ändert und bemerkt, dass, wenn ich mich eines etwas gros Apparates bediente und ihren Dampf durch eine lange Sä von porösem Oxyd streichen liess, die Substanz ziemlich schwind verbrannte, ich constantere Resultate erhielt, als w ich die Verbrennung langsam vornahm. Folgendes ist das Gew der Apparate, deren ich mich bei dieser Analyse bediente:

| | |
|---|---|
| Chlorcalciumapparat | 80 — 85 Gr. |
| Kaliapparat | 90 — 100. |

Die Zusammensetzung des Productes, von dem jetzt Rede ist, lässt sich auf folgende Weise darstellen:

6 Vol. Kohlenstoffdampf
4 Vol. Wasserstoff,

zu 1 Vol. verdichtet. Ihre Dichtigkeit, nach diesen Zahlen rechnet, ist 2,8066. Die Zusammensetzung in 100 Th. spricht der des Retinyls von Pelletier und Walter, und Formel des $\frac{6}{4}$ Kohlenwasserstoffes steht folglich in demse Verhältnisse. Diese beiden Substanzen weichen daher nur l sichtlich des Condensationszustandes ihrer Elemente von ein der ab. Bei dem Retinyl sind 15 Vol. = 1, und bei de Kohlenwasserstoff sind 10 Vol. = 1.

## D. $\frac{7}{4}$ *Kohlenwasserstoff.*

Er ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, kommt 100° in's Sieden, ändert bei 15° seinen Aggregatzustand n Seine Dichtigkeit ist 0,821, die seines Dampfes, nach Dum Verfahren, 3,34. Data des Versuches:

| | |
|---|---|
| Unterschied der Gewichte | 0,302 |
| Temperatur des Dampfes | 135° |
| Temperatur der Luft | 14° |
| Luftdruck | 0,7516 |
| Inhalt des Ballons | 184 Cubikcent. |
| Zurückgebliebene Luft | 0. |

2 Versuche zur Bestimmung des Verhältnisses der E mente dieses Kohlenwasserstoffes leiteten auf folgende Zah

| | | |
|---|---|---|
| 1) | Kohlenstoff | 0,503 |
| | Erhaltene Säure | 1,660 |
| | Wasser | 0,395. |
| 2) | Kohlenstoff | 0,472 |
| | Erhaltene Säure | 1,553 |
| | Wasser | 0,366. |

Das Mittel dieser beiden Analysen giebt in 100 Th.:

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff | 91,106 |
| Wasserstoff | 8,664 |
| Verlust | 0,230. |

Nach diesen Verhältnissen in 100 Th. lässt sich daraus le Formel $C_7 H_4$ ableiten. Wirklich ist diess die Formel für ese Flüssigkeit. Denn ihre Dichtigkeit, welche 3,23 ist, stimmt it der des Versuches überein. Die Zusammensetzung eines ol. Dampf dieses Kohlenwasserstoffes wird daher durch 7 Vol. ohlenstoffdampf, 4 Vol. Wasserstoff dargestellt, woraus wir für e theoretische Zusammensetzung in 100 Th. ableiten wollen:

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff | 91,47 |
| Wasserstoff | 8,53. |

Unter den neuen Substanzen, welche Pelletier und Walr in dem ätherischen Oele der Gase entdeckten, zeigt die etinnaphtha genau dieselbe Zusammensetzung und dieselbe Connsation ihrer Elemente. $\frac{7}{4}$ Kohlenwasserstoff ist daher nur e Retinnaphtha von Pelletier und Walter. Aber die Renaphtha siedet bei 108° und wiegt 0,86, und der $\frac{7}{4}$ Kohlenasserstoff 0,821 und siedet bei 100°. Jedoch würde es vielicht zu voreilig sein, auf so beschränkte Beziehungen eine omerie zu gründen, und es ist vernünftiger, diese geringen nterschiede der Schwierigkeit zuzuschreiben, diese verschienen Oele abzuscheiden, so wie auch kleinen Irrthümern beim ersuche, welche sich bei beiden Theilen leicht einschleichen nnten. Wir wollen daher den $\frac{7}{4}$ Kohlenwasserstoff ganz als etinnaphtha betrachten.

### E. $\frac{8}{4}$ *Kohlenwasserstoff.*

Diese Zusammensetzung ist flüssig, besitzt eine geringe itronenfarbe, wird durch Schwefelsäure stark geröthet, besitzt nen sehr starken Geruch nach Phosphorwasserstoff, absorbirt icht den Sauerstoff der Luft, hat zum spec. Gew. die Zahl ,835 und destillirt zwischen 135 und 140° C. über. Die Dich-

sigkeit au[illegible] [illegible] und geht aus folgenden Ve[illegible]

[illegible]

| | |
|---|---|
| [illegible] Gewichte | 0,838 |
| [illegible] Dampfes | 162° |
| [illegible] der Luft | 11° R. |
| | 0,7516. |
| [illegible] des Ballons | 180 Cubikcent. |
| [illegible]bliebene Luft | 1. |

[illegible] des Liters ihres Dampfes, nach diesen Be[illegible] [illegible]tet, ist 4,892. 2 Analysen mit Kupferoxyd [illegible] [illegible]gende Zahlen:

| | | |
|---|---|---|
| 1) | Substanz | 0,340 |
| | Erhaltene Säure | 1,130 |
| | Wasser | 0,236. |
| 2) | Substanz | 0,435 |
| | Erhaltene Säure | 1,443 |
| | Wasser | 0,308. |

Folgendes ist das Mittel dieser Analysen:

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff | 91,80 |
| Wasserstoff | 7,77 |
| Verlust | 0,43. |

Die nach der Formel $C_8 H_4$ berechnete Analyse giebt:

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff | 92,453 |
| Wasserstoff | 7,547. |

Wir können daher diese Formel auch als genau die Zusammensetzung dieses Kohlenwasserstoffes darstellend betrachten. Wenn man das Gewicht seines Dampfes berechnet, indem man von dieser Formel ausgeht, so findet man wirklich 3,650, welche Zahl der durch Versuch erhaltenen sehr nahe kommt.

Wir stossen hier auf eine Substanz, welche mit einer von denen Pelletier's und Walter's in dem Verhältnisse ihrer Bestandtheile ganz übereinstimmt. Ich meine nämlich das Retinol. Wirklich geben alle beide für ihre Zusammensetzung in 100 Th. 92,35 Kohlenstoff, 7,65 Wasserstoff. Während aber das spec. Gew. des Retinols 0,9 ist, es sich bei 240° verflüchtigt und einen Dampf giebt, dessen spec. Gew. 7,11 ist, so beträgt das spec. Gew. des $\frac{8}{4}$ Kohlenwasserstoffes oder des mit ihm isomeren Körpers 0,835, verflüchtigt er sich bei 135° und giebt einen Dampf, dessen spec. Gew. nur 3,765 ist. Das die Condensation des einen ist doppelt so gross als die

s andern. Diese Isomerie, welche bei diesen beiden Sub-
anzen vorkommt, ist ganz dieselbe, welche bei dem Aether
s Metylens, dem Gase des Oeles, des Aethers u. s. w. statt-
idet, und die sonderbaren Umstände, welche sich fast immer
igen, müssen sehr häufig in der Natur vorkommen.

*Ein anderer Kohlenwasserstoff.*

Zu Anfange dieser Abhandlung führte ich einen sechsten
hlenwasserstoff an, welcher sich ungefähr bei 70° verflüch-
t. Obgleich seine Zusammensetzung sich von der der vori-
n Kohlenwasserstoffe entfernt, so veranlassen mich doch die
enge, welche ich davon erhielt, und die Beständigkeit seines
edepunctes, die Resultate seiner Analyse zu geben. Seine
chtigkeit, mit Wasser verglichen, ist 0,7524. Er destillirt
rischen 65 und 70° über. Die Dichtigkeit seines Dampfes
2,637. Sie wurde aus folgendem Versuche abgeleitet:

| | |
|---|---|
| Kohlenwasserstoff | 0,748 |
| Quecksilbersäule | 0,070 |
| Höhe der Flüssigkeit | 0,300 |
| Luftdruck | 0,7374 M. |
| Temperatur | 80° |
| Volumen des Dampfes | 310 Cubikcent. |

Die letzte Analyse dieses Kohlenwasserstoffes leitete auf
Formel $C_{28}H_{22}$. Wenn man $\frac{C_{28}H_{22}}{5} = 2,665$ abzieht, so
hert man sich auf eine zufriedenstellende Weise der durch
rsuch gefundenen Dichtigkeit. Seine Zusammensetzung ist
folge dieser Zahlen 28 Vol. Kohlenstoffdampf und 22 Vol.
asserstoff, zu 5 Vol. condensirt.

*Schlüsse.*

Aus den in dieser Abhandlung enthaltenen Thatsachen
ht hervor:

1) Dass die Zersetzung der Harze vermittelst einer hohen
emperatur ein Leuchtgas erzeugt, welches mit condensirbaren
ämpfen beladen ist, wenn man das Gas einem starken Drucke
terwirft.

2) Dass das fixe Oel und das ätherische Oel von Pelle-
ier und Walter diesen Chemikern eine Substanz, die Re-

tigkeit ihres ... untersuchten Dämpfen
suche ... mit dem $\frac{8}{4}$ Kohlenwa

... bei angemessener Behand
... giebt, in denen der Wasserstoff
... dagegen nach sehr einfachen
... Zahlen 1, 2, 3, 4, 5 u. s. w. zunimmt
... bei gewöhnlicher Temperatur flüssige K
... gefunden habe, in die der Wasserstoff zu 4
... der Kohlenstoff zu 4, 5, 6, 7 und 8 Vol., und
... Zusammensetzung durch folgende Formeln und Dichtig
... ihrer Dämpfe dargestellt wird:

| | | | Dichtigkeit. | |
|---|---|---|---|---|
| | | | Ber. | Gef. |
| A | = | $C_4 H_4$ | = 1,936 | 2,000 |
| B | = | $C_5 H_4$ | = 2,385 | 2,254 |
| C | = | $C_6 H_4$ | = 2,806 | 2,802 |
| D | = | $C_7 H_4$ | = 3,23 | 3,340 |
| E | = | $C_8 H_4$ | = 3,66 | 3,765 |
| F | | $\frac{C_{28} H_{22}}{5}$ | = 2,665 | 2,637. |

Dass der erste bei 28⁰ flüchtige Kohlenwasserstoff = C isomerisch mit dem von Faraday entdeckten ist, welcher bei der Temperatur des schmelzenden Eises vollständig Dampf verwandelt.

6) Dass, wenn man die Tabelle von Faraday's An sen betrachtet und mit der Zahl des Wasserstoffes eine geri Modification vornimmt, man mehrere von seinen Resultaten die meinigen bringen kann. So z. B.:

$$\frac{C_{12} H_7 + H}{2} = C_6 H_4.$$

$$C_3 H_2 \times 2 = C_6 H_4.$$

$$\frac{C_{29} + C + H_{20}}{5} = C_6 H_4.$$

$$\frac{C_{14} H_7 + H}{2} = C_7 H_4.$$

$$\frac{C_{14} H_9 - H}{2} = C_7 H_4.$$

$$\frac{C_{14} H_7 + C_{14} H_6}{4} = C_7 H_4.$$

7) Dass endlich die Dämpfe, welche im Leuchtgase enthalten sind, nach den Versuchen Faraday's so wie nach den meinigen 9 Kohlenwasserstoffe enthalten, welche sind:

Der $\frac{6}{3}$ Kohlenwasserstoff,
die Naphtha,
der bei 0° flüchtige Vierfachkohlenwasserstoff,
der bei + 30° flüchtige Vierfachkohlenwasserstoff,
der $\frac{5}{4}$ Kohlenwasserstoff,
der $\frac{6}{4}$ Kohlenwasserstoff,
der $\frac{7}{4}$ Kohlenwasserstoff,
der mit dem Retinol isomerische $\frac{8}{4}$ Kohlenwasserstoff.

*Anmerkung.* Ich bedaure, nicht alle erforderliche Zeit der Untersuchung der Substanzen haben widmen zu können, deren Analyse ich so eben gegeben habe, obgleich ich überzeugt bin, dass sie wenig interessante Reactionen darbieten, wie wir ein Beispiel an den verschiedenen Kohlenwasserstoffen haben, mit denen sich Pelletier und Walter lange beschäftigten. Ich habe diese Arbeit nur unternommen, um auf eine Frage zu antworten, die in Betreff der Zusammensetzung des in den Cylindern, welche zum Zusammenpressen des Gases gedient hatten, gefundenen Oeles an mich in der Absicht gerichtet worden war, um von demselben eine Anwendung auf die Gewerbe zu machen. Da ich aber nur ganz kurze Zeit mich in Paris aufhielt, so musste ich mich auf die so eben angestellten Resultate beschränken.

---

## XXI.

## *Ueber ein neues Mittel zur Erzeugung von Lichtbildern.*

Von

Dr. CARL ENZMANN in Dresden.

Das Verfahren, durch welches es mir gelungen ist, Lichtbilder nach Art der Daguerre'schen darzustellen, welche in Schatten und Licht den Originalen gleichen, gründet sich auf die Eigenschaft des Manganoxydes, sich unter dem Einflusse des Lichtes bei Gegenwart von reducirenden Stoffen und einer Säure in farbloses Oxydulsalz zu verwandeln.

tinnaphtha gab, welche sich . . . anganoxyd und bestreicht es mit
derfindet, und das Retin . . . . ut schon organischen Ursprunges
stoff isomerisch ist. . . . e Zucker, Honig etc. zusetzt, und

3) Dass die . . . . . kommt nach einiger Zeit der farb-
mehrere Kohle . . . . m Vorschein, welches im Dunkeln
stant, die k . . . . . erfolgt; mit einem Worte, ein so dau-
hältnissen, . . . . . eicht, und zwar um so schneller, je stär-

4) . . . . . . Säure ist. Mir ist es gelungen, den Schlag-
lenwa . . . . . . icht auf solchem Papiere hängenden Pferde-
. . . . . . . zeichen seines Grundes in einer halben Mi-
. . . . . . scharf und deutlich abzubilden. Wählt man
. . . . . . acher, so entstehen, wenn man auf solches Pa-
. . . . . . ge oder durchscheinende Gegenstände, wie Agate,
. . . . . Steine, Federn, für die *Laterna magica* gemalte
. . . . . egt, oft in 3 — 5 Minuten treffliche Bilder von die-
. . . . . anden, wenn man directes Sonnenlicht auf diesel-
. . . . . . . en lässt. Die Darstellung von Lichtbildern mittelst
. . . . . *a obscura* ist mir bis jetzt nur noch höchst unvoll-
. . . . . und auch dieses nur noch zufällig gelungen. Die Ur-
. . . . . . avon liegt jedenfalls in einigen Nebenumständen, wel-
. . . . ch bis jetzt noch übersehen habe. Zunächst hängt das
. . . . . gen dieser Versuche von der Wahl der Säure und ihrer
. . . . . ab. Je concentrirter die Säure ist, desto schneller er-
. . . . das Bleichen, allein es tritt hier der Uebelstand ein, dass
. . . . die Wärme bleichend mitwirkt; es bleicht nämlich dann
. . . Papier auch im Dunkeln, nur langsamer als im Hellen. In
. . . . geringerem Grade besitzen diese schädliche Eigenschaft
die organischen Säuren, besonders die nicht oder schwer kry-
stallisirenden. Vorzüglich geeignet finde ich die Ameisensäure,
welche anzuwenden mir vom Hrn. Prof. Dr. Ficinus vorge-
schlagen worden ist. Dann folgt die concentrirte Essigsäure
und die übrigen.

Eine andere Ursache, dass mir die Darstellung von Licht-
bildern mittelst der *Camera obscura* nur unvollkommen gelang,
ist in der ungeeigneten Beschaffenheit des dazu verwendeten
gefärbten Papieres zu suchen. Das von mir bis jetzt angewen-
dete Pap . . . . . mlich in seiner ganzen Masse und nicht blos
auf der . . . . . , wie es sein müsste, gefärbt. Deshalb müs-
sen die . . . . . r concentrirt und die organischen selbst mit

einem Zusatze von Mineralsäuren angewendet werden, wenn die geringe Lichtmenge, welche in die *Camera obscura* gelangt, bleichen soll; dann wirkt aber, wie schon erwähnt, die Wärme mit und verhindert das Entstehen eines deutlichen Bildes.

Die Zubereitung dieses Papieres ist folgende: Ich bestreiche dasselbe mit einer Manganoxydulauflösung, welche ich durch Uebergiessen von Braunstein mit Salpetersäure und einem Zusatze von Zucker unter Erwärmung und nachheriges Filtriren gewinne, und nachdem ihr noch $\frac{1}{3}$—$\frac{1}{4}$ ihrer Menge Salpetersäure zugesetzt ist, bringe ich dann dasselbe in einen Kasten, in welchem sich Ammoniakdunst entwickelt; hier bleibt es so lange, bis es eine nicht allzu dunkel gebranntem Kaffee ähnliche Farbe angenommen hat. Die Auflösung des Manganoxyduls muss sehr sauer angewendet werden, weil sonst ebenfalls das Papier leichter durch Wärme als durch Licht gebleicht wird. Ein besseres Verfahren in der Zubereitung des Papieres wird sich jeder leicht selbst ausfindig machen können, wie es auch mir in diesen Tagen gelungen ist, ein geeigneteres darzustellen, mit welchem Versuche zu machen ich jedoch durch die jetzige trübe Atmosphäre verhindert wurde. Die so gewonnenen Bilder lassen sich leicht fixiren, wenn man dieselben einige Zeit in Wasser legt, sie dann durch eine schwache Lauge von kohlensaurem Kali oder Natron zieht und sie dann abermals in Wasser abspült.

Die hier gemachten Mittheilungen sind ein Auszug aus einer grössern Arbeit, in welcher ich mehrere Wege zur Darstellung von Daguerrotypen angegeben habe, und an deren Veröffentlichung ich durch die Ankündigung der Brochüre des Lieutenant Dr. Netto verhindert wurde, welcher in der an die Buchhändler gelangten Anzeige das Daguerre'sche Verfahren mittheilen zu wollen geschienen hatte. Hr. Netto lehrte uns aber etwas sehr lange Bekanntes, nämlich, dass man mit salpetersaurem und mit Chlorsilber Lichtbilder machen könnte. Durch das von ihm angegebene Verfahren wird es aber nach meinen eignen Erfahrungen schwerlich Jemandem gelingen, mittelst der *Camera obscura* ein in Umriss, Schatten und Licht verkehrtes und noch viel weniger ein richtiges Bild zu erlangen.

---

# XXII.

## *Ueber eine neue Oxydationsstufe des Silbers.*

Von

FR. WÖHLER.

(Aus den Gött. gelehrten Anzeigen. 1839. No. 38.)

Bei der Untersuchung über die Zusammensetzungsweise der Honigsteinsäure machte der Prof. Wöhler die Beobachtung, dass das Silbersalz dieser Säure, bei 100° der Einwirkung von reinem Wasserstoffgas ausgesetzt, seine weisse Farbe sehr rasch in eine schwarze umänderte und dadurch mit einer intensiv braunen Farbe in Wasser löslich wurde. Dabei wurde etwas Wasser gebildet und das Salz erlitt einen Gewichtsverlust, welcher dem halben Sauerstoffgehalte des Oxyds entsprach. Die braune Auflösung des veränderten Salzes war stark sauer und setzte nach kurzer Zeit einen Spiegel von metallischem Silber ab, indem sie sich entfärbte und hierauf das gewöhnliche farblose Silbersalz in der freien Säure aufgelöst enthielt.

Dieses Verhalten deutete mit grosser Wahrscheinlichkeit darauf hin, dass bei der Einwirkung des Wasserstoffgases auf das Silberoxydsalz dieses zu Oxydulsalz reducirt worden sei, eine Vermuthung, die sich durch Untersuchung des Verhaltens noch anderer Silbersalze vollkommen bestätigt hat, und wodurch die Existenz eines *Silberoxyduls* $Ag_2O$ mit Bestimmtheit nachgewiesen worden ist. Die meisten Silbersalze, namentlich die mit organischen Säuren, scheinen sich analog zu verhalten, und es dürfte die Kenntniss dieses Verhaltens auch in so fern von Interesse sein, als es vielleicht in manchen Fällen bei Bestimmung des Wasserverlustes, den organischen Substanzen in Verbindung mit Silberoxyd erleiden, in Betracht kommen könnte.

Unter den übrigen vom Verfasser untersuchten Silbersalzen zeigt sich die Veränderung am deutlichsten beim citronensauren Silberoxyd. Bei 100° einem Strome von getrocknetem Wasserstoffgase ausgesetzt, wird es sehr rasch durch seine ganze Masse hindurch dunkelbraun. Es ist nun ein Gemenge von citronensaurem Oxydulsalz und freier Citronensäure. Von zwei Atomgewichten Oxydsalz geht die Hälfte des Sauerstoffes vom Silberoxyd als Wasser weg, es bildet sich $Ag_2O$, welches mit der einen Hälfte der Säure verbunden bleibt, während die an-

dere Hälfte frei wird. Wasser zieht die freie Säure aus, und sobald diese entfernt ist, löst sich das Oxydulsalz mit tiefer Portweinfarbe in dem reinen Wasser auf. In trocknem Zustande erhitzt, zersetzt sich das braune Oxydulsalz unter viel schwächerer Verpuffung als das weisse Oxydsalz, mit Hinterlassung von 76$\frac{8}{0}$ metallischem Silber, was die Menge ist, welche nach der Formel $Ag_2O + C_4H_4O_4$ zurückbleiben muss.

Wird die rothe Auflösung des Oxydulsalzes gekocht, so wird sie unter schwacher Gasentwickelung allmählig zersetzt; sie nimmt eine eigenthümliche, gelblich-grün und blau schillernde Farbe an, setzt später metallisches Silber ab und wird farblos. In Ammoniak löst sich das braune Oxydulsalz ebenfalls mit intensiv rothgelber Farbe auf. Beim Erhitzen erleidet die Auflösung eine ähnliche Zersetzung wie die vorhergehende. Zuweilen bekleiden sich dabei die Wände des Gefässes mit einem glänzenden, fast vollkommen goldfarbenen, metallischen Ueberzuge, der, wie fein vertheiltes Gold, mit tief grüner Farbe durchscheinend ist. Beim Erhitzen wird diese Substanz in weisses metallisches Silber verwandelt.

Aus der rothen Auflösung des Silberoxydulsalzes fällt Kali unter Entfärbung derselben ein schwarzes, schweres Pulver. Man erhält es auch durch unmittelbare Zersetzung des trocknen Salzes mit Kalilösung. Es bleibt nach dem Trocknen schwarz, nimmt durch Druck vollkommenen dunkeln Metallglanz an und wird beim Erhitzen unter Entwickelung von Sauerstoffgas zu weissem Silber. Es scheint das reine Oxydul zu sein. Indessen könnte es eben so gut als ein inniges Gemenge von Silberoxyd und metallischem Silber betrachtet werden. Weder seine Analyse noch sein Verhalten entscheiden darüber. Denn ein aus Silberoxydul entstandenes Gemenge der Art muss natürlicher Weise bei der Analyse dieselbe Sauerstoff- und Silbermenge geben, wie eine gleiche Menge von wirklichem Oxydul. Von Säuren aber wird es in Metall und in ein Oxydsalz zerlegt; eben so von Ammoniak. Von Chlorwasserstoffsäure wird es in eine braune Substanz verwandelt, die entweder das dem Oxydul proportionale Chlorür, oder ebenfalls nur ein Gemenge von Silber und gewöhnlichem Chlorsilber ist. Man erhält sie auch durch Fällung der rothen Auflösung des citronensauren Oxydulsalzes mit Salzsäure. Durch Druck nimmt sie Metall-

glanz an. Bis zu der Temperatur erhitzt, wobei Chlorsilber schmilzt, sintert sie nur zusammen und ist dann jedenfalls ein Gemenge von Silber mit gewöhnlichem Chlorür geworden. Mit Ammoniak und selbst mit einer concentrirten Salmiaklösung zerfällt es in sich auflösendes Chlorür und in zurückbleibendes Metall.

*Oxalsaures Silberoxyd*, bei 100° der Einwirkung von Wasserstoffgas ausgesetzt, wird hell bräunlich-gelb; aber die Zersetzung scheint bei dieser Temperatur nur partiell zu bleiben. Bei 140° wurde es braun, gleich darauf entstand aber eine sehr heftige Explosion. *Bernsteinsaures Silberoxyd* wurde bei 100° in Wasserstoffgas citronengelb. Bei etwas höherer Temperatur sublimirte davon Bernsteinsäure ab. Das so gebildete bernsteinsaure Silberoxydul ist in Wasser unauflöslich. *Reines Silberoxyd* wird in Wasserstoffgas genau bei 100° zu Metall reducirt.

---

## XXIII.

## *Ueber eine Verbindung des Eisenoxyduls mit metallischem Eisen.*

Von

R. F. MARCHAND.

Bei dem Verbrennen des Eisens (Stahlfedern) in reinem Sauerstoffgase entsteht die Verbindung, welche den Hammerschlag darstellt, das Eisenoxyduloxyd; eine andere indessen, wenn diese Verbrennung im Knallgasgebläse stattfindet. Es schmilzt dort entweder metallisches Eisen mit dem gebildeten Oxydul zusammen, oder das Oxyduloxyd wird durch die Anwesenheit des Wasserstoffgases theilweise reducirt. Dünne, abspringende Splittern, welche sich sehr leicht pulvern liessen, wurden in einem Strome von Wasserstoffgas reducirt.

1,1875 Gr. verloren dabei 0,0805 Gr., entsprechend 6,79% Sauerstoff. Grössere Kugeln, welche sich leichter zusammenschmiedeten und dadurch die Vermuthung erregten, sie enthielten mehr metallisches Eisen, wurden in Salpetersäure gelöst. Das daraus gefällte Eisenoxyd war 93,2% metallischem Eisen äquivalent. 3 andere Versuche führten zu demselben Resultate. Berechnet man danach eine Formel, so wird man auf $F_4O$ geführt. Diese giebt:

$$\begin{array}{rrcr} F_4 = & 1356{,}852 & = & 93{,}14 \\ O_1 = & 100{,}000 & = & 6{,}86 \\ \hline & 1456{,}852 & = & 100{,}00. \end{array}$$

Bei vollkommen abgehaltener Luft in Chlorwasserstoffsäure gelöst, was bei den grössern Kugeln sehr lange dauert und was mit Entwickelung von Wasserstoffgas stattfindet, erhält man eine Auflösung, welche durch Ammoniak weiss, durch Kaliumeisencyanid blau gefällt wird. Sie enthält also Oxydul. Die Verbindung würde also zu betrachten sein als ein Gemenge von $FO + F_3$, welche nichts Merkwürdiges als ihre Bildung mit der constanten Zusammensetzung hat.

## XXIV.

## *Ueber einige Cyaneisenverbindungen.*

Hr. Reiset hat einige Versuche über die Verbindungen angestellt, welche man aus der Einwirkung des Cyaneisennatriums auf die Salzlösungen der Erden erhält. Es sind dieselben für die Analyse von Wichtigkeit.

Indem Hr. Reiset eine Auflösung von Cyaneisennatrium in eine Auflösung von Chlorcalcium goss, erhielt er einen weissen krystallinischen Niederschlag, welcher sehr schwer löslich war, und aus 1 At. Cyaneisencalcium und 1 At. Cyaneisennatrium bestand. Entsprechende Verbindungen erhält man, wenn man statt des Kalksalzes Chlorbaryum, Chlorstrontium und Chlormagnesium anwendet.

Die Krystalle, welche man erhält, wenn man Chlorbaryum in eine heisse Auflösung von Cyaneisenkalium giesst, und welche in mehreren Handbüchern der Chemie als reines Cyaneisenbaryum beschrieben sind, bestehen aus 1 At. dieses letztern und 1 At. des Cyaneisenkaliums. Ganz eben so verhält sich das Cyaneisenammonium (*Compt. rend. T. IX. p. 244*) *).

*) Vgl. hiermit Bunsen's Untersuchung. Poggend. T. XXXVI, S. 404. (D. Red.)

## XXV.

## *Anwendung der Eicheln als Gerbmaterial.*

Hr. Gaigrage legte der Pariser Akademie eine Probe von gallus-gerbsaurem Eisenoxyde vor (*Tanno-gallate de fer*), welches mit einer Substanz dargestellt worden war, die er aus den *Eicheln* gewonnen hatte. Nach Hrn. Gaigrage können die Eicheln zu einer bestimmten Zeit die Galläpfel ersetzen und zu den gebräuchlichsten Anwendungen benutzt werden. Später legte derselbe Proben von gefärbten Mustern vor, welche er durch Färben in der Kälte mittelst der Eicheln und Metallsalzen erhalten hatte (*Compt. rend. T. IX, p. 119. 133*).

---

## XXVI.

## *Ueber den menschlichen Urin.*

Von

LECANU.

Der Verf. hat allein den Urin von gesunden Personen untersucht; er hat aber seine Untersuchung auf eine grosse Anzahl von Individuen ausgedehnt, welche ihrem Alter und Geschlechte nach verschieden waren. Er glaubt, dass viele Abweichungen, welche sich in den Arbeiten der verschiedenen Chemiker finden, daher rühren, dass dieselben ihre Untersuchungen unter verschiedenen Umständen angestellt haben, und dass man, um die verschiedenen Einflüsse des Alters, der Constitution u. s. w. beurtheilen zu können, damit beginnen müsse, für jedes Individuum ein Mittel zu haben, und dass man diese Mittel wieder unter einander vergleichen müsse. Auf diese Weise kam er zu dem Resultate, dass, abgesehen von der Wassermenge, die Zusammensetzung des zu den verschiedenen Tageszeiten gesammelten Urins bei jedem einzelnen Individuum bedeutend variiren müsse. Er nahm daher immer den Urin, welcher in 24 Stunden gesammelt worden war; er machte mehrmals Analysen mit diesem Urin, welcher von einer Person herrührte, um zu sehen, bis zu welchem Grade der Beständigkeit die verschiedenen festen Producte vorkommen; diese Analysen verglich er mit andern unter denselben Umständen angestellten, jedoch von Personen eines andern Geschlechts und Alters.

Die Resultate, welche Hr. Lecanu in einer der Akademie überreichten Denkschrift weitläufig entwickelt hat, sind folgende:

1) In gleichen Zeiträumen wird von demselben Individuum eine gleiche Menge *Harnstoff* ausgeschieden.

2) Die Menge der ausgeschiedenen *Harnsäure* ist gleichfalls dieselbe bei den verschiedenen Personen in gleichen Zeitabschnitten.

3) Harnstoff und Harnsäure wechseln in ihrer Menge während den gleichen Zeiträumen bei den verschiedenen Personen.

4) Die veränderlichen Mengen des Harnstoffes, welche die verschiedenen Individuen während gleichen Zeiträumen absondern, stehen mit dem Alter und dem Geschlecht derselben im Verhältnisse. Sie ist grösser bei den Männern in ihrem kräftigen Alter als bei den Frauen; grösser bei diesen als bei den Greisen und Kindern.

5) Die festen und durch Feuer unveränderlichen Substanzen des Urins, nämlich die phosphorsauren Erden, Chlornatrium, Chlorkalium und schwefelsaures Kali und Natron werden von den verschiedenen Personen in veränderlichen Mengen ausgesondert, ohne dass diess mit dem Alter oder dem Geschlechte in einer Beziehung zu stehen schien, eben so in nicht weniger veränderlichen Mengen bei einem und demselben Individuum in gleichen Zeiten.

Chlornatrium fand sich immer viel mehr bei den Männern als den Frauen (*Compt. rend. T. IX, p. 84*).

---

## XXVII.

## *Ueber die Zusammensetzung des Colophonit.*

Von

T. RICHARDSON.

(Phil. Magaz. B. 15. S. 86.)

Das der Analyse unterworfene Mineral war ausserordentlich rein, und war aus Norwegen meinem Freunde, Hrn. Hutton, geschickt. Es besass folgende Eigenschaften:

Es bestand aus kleinen runden Theilchen, die leicht von einander getrennt werden konnten, hatte ein spec. Gew. von

Substanz, welche die Natur uns sehr reichlich in dem Torfe, der Dammerde, der Umbraerde vorführt.

Vauquelin war der erste, welcher die Aufmerksamkeit der Chemiker auf die braune Substanz gelenkt hat, welche die Wunden mehrerer Bäume, und namentlich der Ulme, ausschwitzen. Diese Substanz, welche Braconnot künstlich hervorbrachte, erhielt den Namen Ulmin; später wurde sie vollständig von Polydore Boullay untersucht und analysirt, welcher ihre sauren Eigenschaften ausser Zweifel setzte und ihr den Namen Ulminsäure beilegte.

Die Ulminsäure, welche ich untersucht habe, wurde nach dem Verfahren des Hrn. Braconnot dargestellt, indem ich gleiche Theile Holz und kaustisches Kali in einem silbernen Gefässe erhitzte. Durch eine Mineralsäure wurde sie aus ihrer Verbindung mit dem Kali gefällt. Dabei habe ich beobachtet, dass sie sehr oft grosse Veränderungen in der Farbe darbietet, indem sie bald schwarz, bald braun, bald lichtgelb ist.

Indem ich die Temperatur, bei welcher die Reaction stattfindet, genau beachtete, erhielt ich 2 vollkommen verschiedene Producte: Wenn man das Gemenge von Kali und Sägespänen so erhitzt, dass die Einwirkung partiell bleibt, die filtrirte Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und mit einer Säure versetzt, so fällt eine helle chamois-gelbe Substanz nieder, welche der Bildung der wahren Ulminsäure vorangeht und sich von derselben nur durch eine gewisse Menge von Wasserstoff und Sauerstoff zu unterscheiden scheint, welche sie mehr enthält und welche im Verhältnisse, in dem diese Wasser bilden, zu einander stehen. Diese Materie, welche man ohne Zweifel reiner erhalten würde, wenn man die beiden von Payen unterschiedenen Substanzen des Holzes für sich anwendete, hat bei der Analyse 65,0 — 67% Kohle und 6,5% Wasserstoff gegeben.

Die wirkliche Ulminsäure erhält man immer, wenn man die Einwirkung der Wärme auf das Gemenge von Holz und Kali so weit gehen lässt, dass ein Theil des schon gebildeten ulminsauren Kali's zerstört wird. Wenn die Säure nicht die ihr eigenthümliche schwarze Farbe zeigt, so kann man sie noch einmal mit Kali behandeln.

Die Analyse mit Kupferoxyd, dem chlorsaures Kali beigemengt war, lieferte folgende Resultate:

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 72,3 | 51,5 | 72,7 | 72,1 | 72,3 | 72,0 |
| Wasserstoff | 6,2 | 6,1 | 5,8 | 6,3 | 6,0 | 6,4 |
| Sauerstoff | 21,5 | 22,4 | 22,1 | 22,6 | 21,7 | 21,6 |
| | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0. |

Diese Zahlen sind mit Producten aus verschiedenen Bereitungen erhalten worden. Sie weichen sehr von denen ab, welche Hr. Boullay gefunden hat. Es rührt diess von der Unvollkommenheit der organischen Analyse zu jener Zeit her, zu welcher Boullay dieselbe anstellte. Ich glaube, es giebt unter den organischen Körpern keinen, welcher schwieriger zu verbrennen wäre als die Ulminsäure *).

Die Formel $C_{27} H_{28} O_6$ stimmt sehr gut mit der vorstehenden Analyse überein. Sie giebt das Atomgewicht 2838,458.

$$
\begin{aligned}
C_{27} &= 2063{,}745 = 72{,}7 \\
H_{28} &= 174{,}713 = 6{,}1 \\
O_6 &= 600{,}000 = 21{,}2 \\
&\quad 2838{,}458 \quad 100{,}0.
\end{aligned}
$$

Die Analysen des ulminsauren Silberoxyds und Kali's machen dieses Atomgewibht wahrscheinlich. Ungeachtet einer grossen Anzahl von Versuchen bin ich doch nicht dahin gelangt, Salze von einer völlig constanten Zusammensetzung zu erhalten; denn die Ulminsäure verhält sich zu den Basen wie ein Farbstoff und haftet an allen Körpern, die man ihr darbietet, um damit eine Art von Lack zu bilden; man weiss, welche Schwierigkeiten es hat, ein Atomgewicht für Stoffe zu bestimmen, die in Wasser unlöslich sind und als Säuren so schwache Verwandtschaften zeigen.

Hr. Braconnot und Hr. Boullay nahmen an, dass die Ulminsäure Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältnsse enthält, um Wasser zu bilden, und dass die Holzfaser bei ihrer Umwandlung in ulminsaures Kali eine gewisse Menge Wasser verliert; man sieht, dass meine Analysen dieser Ansicht widersprechen, und dass, wenn dieselben genau sind, die Ulminsäure mehr Wasserstoff enthält als zur Bildung von Wasser erforder-

*) Hr. Boullay fand in der Ulminsäure 56,7 C
43,3 $\dot{H}$.

Aus den Kupfersalze bestimmte er das Atomgewicht zu 3945,45. $C_{30} H_{30} O_{15}$. (*Ann. de Chim. et de Phys. B. XLIII, p. 273.* Pogg. Ann. XX, S. 63. (D. Red.)

lich ist. Ich glaubte, die Körper untersuchen zu müssen, welche die Bildung des ulminsauren Kali's begleiten.

Dieser Körper selbst ist veränderlich nach den Phasen der Operation oder nach der Temperatur, welcher das Gemenge von Kali und Holz ausgesetzt wird. Zu der Zeit, wo die erwähnte gelbe Substanz gebildet wird, findet man im Rückstande viel Ameisensäure. Später, wo die wirkliche Ulminsäure sich gebildet hat, findet man Oxalsäure, deren Bildung durch Hrn. Gay-Lussac unter ähnlichen Verhältnissen seit langer Zeit festgestellt ist. Endlich bleibt bei einer Temperatur, wo das ulminsaure Kali nicht mehr bestehen kann, nichts als kohlensaures Kali.

Die succesive Bildung des ameisensauren, oxalsauren und kohlensauren Kali's ist mit einer Wasserstoffentwickelung verbunden; eine Thatsache, die durch Hrn. Chevreul längst nachgewiesen worden ist.

Man kann sehr leicht die Bildung dieses Gases erklären, wenn man bemerkt, dass sich das ameisensaure Kali unter Wasserstoffabgabe in oxalsaures Kali umwandelt, wie ein directer Versuch durch Erhitzen von ameisensaurem Kali beweist. Oxalsaures Kali, mit Kalihydrat gekocht, bildet unter Wasserstoffentwickelung kohlensaures Kali. Folgende Formeln versinnlichen diese Reactionen:

$$C_2H_2O_3, KO = C_2O_3, KO + H_2$$
$$C_2O_3, KO + KO, H_2O = C_2O_4, 2KO + H_2.$$

Beim Erhitzen von Holz und Kali in einem Ballon, welcher keine Luft enthält, bei der Temperatur des siedenden Quecksilbers, erhielt ich ein Product, aus dem ich Ulminsäure abscheiden konnte. Unabhängig vom Wasserstoffe und verschiedenen öligen Substanzen entwickelt sich bei dieser Reaction viel *Holzgeist*.

Ich bin damit beschäftigt, zu beweisen, dass die braunen Producte, welche man in dem Torfe, dem gegohrenen Tabak, der Umbraerde und vielen andern vegetalischen Producten, nicht identisch sind, und dass man Unrecht gehabt hat, sie mit der Ulminsäure zusammenzuwerfen, welche ich so eben untersucht habe. Das von Hrn. Malaguti mit diesem Namen bezeichnete und untersuchte Product (aus der Einwirkung der Schwefelsäure auf das Zirkon) ist davon gleichfalls sehr verschieden.

## XXIX.
## *Literarische Nachweisungen.*

***Ann. der Physik u. Chemie. Von Poggend. 1839. N. 6.***

*Ueber einige Fragen des Tages in der organischen Chemie. Von J. J. Berzelius.*
*Ueber den Mineralkermes. Von H. Rose.*
*Chemische Untersuchung einiger Buntkupfererze und Magnetkies von verschiedenen Fundorten. Von Plattner.*
*Analyse eines krystallis. Buntkupfererzes. Von Varrentrapp.*
*Untersuchung des Monazits, eines Thorerde und Lantanoxyd enthaltenden Minerals aus dem Ural. Von Kersten.*
*Vorläufige Notiz über ein neues Vorkommen von Asphalt in Westphalen. Von Becks.*

***Ann. d. Pharm. 1839. Bd. XXX. Heft 3.***

*Ueber die Erscheinungen der Gährung, Fäulniss und Verwesung und ihre Ursachen. Von J. Liebig.*
*Weitere Untersuchungen des Perubalsams. Von Plantamour.*

***Buchner's Repert. f. d. Pharm. 1839. Bd. XVII. Heft 2.***

*Ueber die Krystallform des rohen Salmiaks. Von Zeller.*
*Ueber Eisenchlorid und Eisenchloridammonium. Von Winckler.*
*Ueber das chemische Verhalten des in der frischen Wurzel von Prunus Padus enthaltenen Bitterstoffes. Von Winckler.*

***Archiv d. Pharm. Bd. XVIII. Heft 3.***

*Ueber die Zusammensetzung gewisser ternärer Verbindungen, insbesondere der Sauerstoffcyanverbindungen. Von Duflos.*
*Ueber Zincum hydrocyanicum. Von Jonas.*
*Einwirk. von Alkalien und Bleiessig auf Terpentinöl. Von Polex.*

***Dasselbe. Bd. XIX. Heft 1.***

*Historische Skizze der Alchemie. Von Wackenroder.*
*Ueber das Löwenzahnbitter (Taraxacin). Von Polex.*
*Ueber das Kämpferid, eine eigenthümliche Substanz der Galanga. Von Brandes.*

---

## Literatur.

**Chemie der organischen Verbindungen. Von Carl Löwig, Prof. etc. II. Bds. I. Abth. Zürich, bei Schulthess. 1839.**

**Die neuern Fortschritte im Gebiete der gesammten Hüttenkunde, in Nachträgen zum Grundrisse der allgemeinen Hüttenkunde. Von W. A. Lampadius, Berg-Commissionsrath etc. Freiberg 1839. Verlag von J. G. Engelhardt.**

## XXX.

# Betrachtungen über die chemischen Kräfte.

Von

GAY-LUSSAC.

(Erste Abhandlung.)

(*Ann. de Chim. et de Phys. Avril 1839, p. 407.*)

### *Ueber die Cohäsion.*

**Ich habe mir vorgenommen, in mehreren auf einander folgenden Abhandlungen einige Betrachtungen über die Verwandtschaftskräfte anzustellen. Dieser Gegenstand scheint mir von grossem Interesse zu sein. Er ist aber sehr schwierig, und indem ich an denselben gehe, wünschte ich auf die Nachsicht und die wohlwollende Mitwirkung der Chemiker rechnen zu können.**

Im Jahre 1718, einer noch dunkeln Zeitepoche der Chemie, hatte Geoffroy der Aeltere die Körper nach den zwischen ihnen beobachteten chemischen Verhältnissen zu classificiren gesucht. Er stellte den Satz auf, dass *allemal, wenn 2 Substanzen, die eine Neigung haben, sich mit einander zu vereinigen, zusammen verbunden sind und eine dritte dazu kommt, die mit der einen von beiden in näherer Verwandtschaft steht, letztere sich mit derselben verbindet, indem sie die andere aus ihrer Verbindung austreibt.*

Zur Unterstützung dieses Satzes hatte Geoffroy eine sehr einfache Tafel der Verwandtschaften zwischen den verschiedenen damals bekannten Substanzen entworfen. Sie wurde in den *Mémoires de l'Académie royale des sciences von 1718*, S. 202 abgedruckt. Es schien mir aber nicht uninteressant zu sein, sie hier als ein historisches Denkmal so wieder abdrucken zu lassen, wie Geoffroy sie gegeben hat, wobei jedesmal statt des chemischen Zeichens jeder Substanz ihr eigenthümlicher Name angegeben wurde.

*Tafel der zwischen den verschiedenen Substanzen beobachteten Verwandtschaftsverhältnisse.*

| *Säuren (esprits ardens).* | *Kochsalzsäure.* | *Salpetersäure.* | *Vitriolsäure.* | *Absorbirende Erden.* | *Fixes Alkali.* | *Flüchtiges Alkali.* | *Metallische Substanzen.* | *Mineralischer Schwefel.* | *Quecksilber.* | *Blei.* | *Kupfer.* | *Silber.* | *Eisen.* | *Antimon.* | *Wasser.* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Fixes Alkali. | Zinn. | Eisen. | Oeliger Grundst. oder Elementarschwefel. | Vitriolsaure. | Vitriolsäure. | Vitriolsäure. | Kochsalzsäure. | Fixes Alkali. | Gold. | Silber. | Quecksilber. | Blei. | Antimon. | Eisen. | Weingeist u. Säuren. |
| Flüchtiges Alkali. | Antimon. | Kupfer. | Fixes Alkali. | Salpetersäure. | Salpetersäure. | Salpetersäure. | Vitriolsäure. | Eisen. | Silber. | Kupfer. | Galmei. | Kupfer. | Silber, Kupfer, Blei. | Silber, Kupfer, Blei. | Salze. |
| Absorbirende Erden. | Kupfer. | Blei. | Flüchtiges Alkali. | Kochsalzsäure. | Kochsalzsäure. | Kochsalzsäure. | Salpetersäure. | Kupfer. | Blei. | | | | | | |
| Metallische Substanzen. | Silber. | Quecksilber. | Absorbirende Erden. | | Essigsäure. | | Essigsäure. | Blei. | Kupfer. | | | | | | |
| | Quecksilber. | Silber. | Eisen. | | Mineralisch. Schwefel. | | | Silber. | Zink. | | | | | | |
| | | | Kupfer. | | | | | Antimon. | Antimon. | | | | | | |
| | | | Silber. | | | | | Quecksilber. | | | | | | | |
| | Gold. | | | | | | | Gold. | | | | | | | |

Die in jeder Columne zu oberst stehende Substanz wird mit den darunter in einer abnehmenden Verwandtschaftsreihe stehenden Substanzen verglichen. So haben in der ersten Columne die Säuren eine stärkere Verwandtschaft zum fixen Alkali als zum flüchtigen, den absorbirenden Erden und den metallischen Substanzen. In der vierten Columne hat der ölige Brundstoff oder Elementarschwefel eine stärkere Verwandtschaft zur Schwefelsäure. Nachher kommen das fixe Alkali, das flüchtige Alkali, die absorbirenden Erden, das Eisen, Kupfer, Silber.

Wenn man die in jeder Columne der Tafel angeführten verschiedenen Verwandtschaftsverhältnisse untersucht, so bemerkt man, dass Geoffroy Wirkungen der Verwandtschaft, die von einander hätten unterschieden werden sollen, unter einander gemengt und Dinge verglichen hat, welche sich nicht vergleichen lassen. So kann die Zersetzung der Schwefelsäure durch den vermeintlichen Elementarschwefel, durch Eisen, Kupfer und Silber, nicht mit der Verwandtschaft dieser Säure zu den Basen verglichen werden. Diess darf aber durchaus nicht überraschen. Länger als ein halbes Jahrhundert nachher, zur Zeit Bergmann's, herrschte noch dieselbe Verwirrung. Geoffroy hatte keine Erklärung seiner Tafel beigefügt; er hat sich darauf beschränkt, eine Anwendung davon auf die Bereitung des ätzenden Quecksilbersublimats nach mehreren Verfahrungsarten zu machen; und er hat es auf eine ziemlich glückliche Weise bewerkstelligt. Die Tafel von Geoffroy ist ungeachtet ihrer Unvollkommenheiten ein guter Gedanke. Auch ist es der erste Fortschritt, welcher in der theoretischen Chemie gemacht wurde.

Man scheint lange Zeit auf die Verwandtschaftstafel von Geoffroy wenig Wichtigkeit gelegt zu haben. Da die Verwandtschaftsverhältnisse mehreren störenden Ursachen unterworfen sind, welche oft eine Abweichung in denselben veranlassen, so war man geneigt, sie als schwankend, unbestimmt und als einzig und allein von den Umständen abhängend zu betrachten.

Als aber Bergmann den Gedanken auffasste, dass sich alle Operationen der Chemie, synthetische sowohl als analytische, auf Anziehungen gründen, die man nicht verkennen kann, weil sie gewissen Bedingungen unterworfen sind, welche dieselben

veranlassen, sie aufhalten oder stören, so zog er endlich die Aufmerksamkeit und das Interesse der Chemiker auf die Ursachen der chemischen Erscheinungen, und seine im Jahre 1775 herausgekommene Abhandlung, *de Affinitatibus electivis*, macht auch eine merkwürdige Epoche in der Geschichte der Wissenschaft.

Bergmann unterscheidet bei einem Körper die Anziehung der ähnlichen Molecüle, die er *Zusammenhangsverwandtschaft* nennt, von der Anziehung der ungleichartigen Molecüle, die er *Vereinigungsverwandtschaft* nennt. Wenn sich die letztere dergestalt äussert, dass eine Substanz eine andere aus einer Verbindung austreibt, so nennt er sie einfache Wahlanziehung. Wenn sie sich zwischen 2 Verbindungen äussert, deren Bestandtheile sich gegenseitig austauschen können, so heisst sie alsdann doppelte Wahlanziehung.

Ungeachtet der Meinung, die einige Chemiker von der Unbeständigkeit der Verwandtschaften hegten, scheint Bergmann sie als bestimmte, absolute Kräfte zu betrachten, deren Wirkungen aber durch gewisse Ursachen modificirt werden können, deren Einfluss er auf eine scharfsinnige, zuweilen auch sehr unvollkommene Weise würdigt.

Die erste dieser Ursachen findet er in dem verschiedenen Grade von Flüchtigkeit der in derselben Wirkungssphäre vorhandenen Substanzen. Bergmann begriff leicht, dass der Unterschied in der Verwandtschaft zweier Substanzen zu einer dritten bei einer höhern Temperatur mehr als compensirt werden kann durch eine verschiedene Flüchtigkeit zu Gunsten der Substanz, welche eine geringere Verwandtschaft hat als die andere, aber feuerbeständiger ist.

Vor Bergmann vermengte man die Resultate der Verwandtschaft zwischen 3 Substanzen mit denen, bei welchen 4 vorkommen, d. h., die Producte der einfachen Wahlverwandtschaften mit denen der doppelten, und da sie wirklich sehr verschieden sind, nahm man von diesem falsch verstandenen Umstande einen Einwand gegen die Theorie der Verwandtschaften her. So haben nach Geoffroy's Tafel die fixen Alkalien eine stärkere Verwandtschaft zu den Säuren als der Kalk, weil sie wirklich den Gips zersetzen. Indessen sagte man, wenn man Kreide in Scheidewasser auflöst und setzt eine Auflösung von

Mriolisirtem Weinstein zu, so erzeugt sich der Gips sogleich wieder. Diess beweist, dass hier der Kalk eine grössere Kraft besitzt. Bergmann bemerkt mit Recht, dass die beiden Fälle sehr verschieden sind, weil in dem einen blos 3 Substanzen anwesend, während in dem andern 4 vorhanden sind. Er erklärt die Wiedererzeugung des Gipses in dem Gemenge des salpetersauren Kalkes mit schwefelsaurem Kali aus der doppelten Verwandtschaft, indem er begreift, dass die Summe der beiden trennenden Verwandtschaften das Uebergewicht behält über die der ruhenden Verwandtschaften. Diess ist gewiss eine sehr scharfsinnige Erklärung. Heut zu Tage reicht sie aber nicht zu.

Die Wirkungen der Verwandtschaft können nach Bergmann durch Veränderungen verborgen werden, welche bei den anwesenden Substanzen eintreten und dadurch die Theorie der Verwandtschaft mangelhaft machen. So scheidet z. B. die Salpetersäure die Kochsalzsäure von ihrer alkalischen Basis ab, was schon längst bekannt war. Marggraf aber entdeckte, dass auch die Kochsalzsäure die Salpetersäure aus dem Salpeter austreiben kann. So lange man nicht die wirkliche Natur der Kochsalzsäure kannte, sagt Bergmann, liess sich diese gegenseitige Austreibung beider Säuren nicht erklären. Heut zu Tage aber, wo man weiss, dass die Kochsalzsäure Phlogiston enthält, verschwindet alle Schwierigkeit. Die Salpetersäure treibt die Salzsäure durch einfache Verwandtschaft aus, letztere tritt der Salpetersäure ihr Phlogiston ab, sie mag nun frei oder mit einer Basis verbunden sein, und dann ist ihre gegenseitige Austreibung eine Folge dieser Veränderung. Auf diese Weise zersetzt auch das weisse Arsenik (arsenige Säure) bei der Destillation die durch Salpetersäure gebildeten Salze, aber nicht die durch Kochsalzsäure gebildeten, weil es auch eine gewisse Menge Phlogiston enthält.

Bergmann erklärt die Anomalien bei der Zersetzung, welche von der Auflöslichkeit herrühren. Es kommt vor, sagt dieser Chemiker, dass sich anfangs keine Spur von Zersetzung zeigt, obgleich sie wirklich stattgefunden hat. So wird das Mineralalkali aus seinen Verbindungen mit den Säuren durch das Pflanzenalkali ausgetrieben, obgleich man keine Zusammenhäufung, keinen Niederschlag bemerkt. Daher schlossen be-

rühmte Chemiker, dass das Pflanzenalkali nicht kräftiger sei als das Mineralalkali. Aber angenommen, dass ein wenig von dem letztern ausgetrieben wurde, so braucht es sich darum nicht abzuscheiden. Vielmehr bleibt es in Auflösung, denn beim Abdampfen erhält man krystallisirtes Mineralalkali, aus dem man Glaubersalz oder cubischen Salpeter bereiten kann.

Ich will diese Anführungen nicht weiter ausdehnen. Sie reichen hin, um zu zeigen, dass Bergmann tief in die Theorie der Verwandtschaften eingedrungen war, und dass er sie mit zahlreichen und nützlichen Beobachtungen bereichert hat. Was er über die einfachen Wahlverwandtschaften sagt, ist vollkommen genau. Die Unvollkommenheiten, die man noch bemerkt, hängen von dem Zustande der Wissenschaft selbst ab, die in ihrem Gange noch ungewiss und oft dunkel war, und vielleicht hat die *statique chimique* die wirklichen Verdienste allzu schnell in Vergessenheit gebracht, welche Bergmann sich um die theoretische Chemie erworben hat.

Bei dem, was die doppelten Wahlverwandtschaften und das Gleichgewicht der trennenden und der ruhenden Kräfte betrifft, hat Bergmann ohne Zweifel viel Scharfsinn bewiesen. Seine Erklärungen sind verführerisch, er erkannte aber die Erklärung der durch das Zusammenwirken der doppelten Verwandtschaften erhaltenen Niederschläge nicht.

Bergmann hat sich nach Art Geoffroy's nicht über das Maass der Verwandtschaften erklärt, und er hatte Recht. Diese Frage ist heut zu Tage noch schwierig und noch wenig zugänglich. Er beschränkte sich darauf, die Körper nach ihrer grössern oder geringern Verwandtschaft zu ordnen.

Diess waren ungefähr Bergmann's Ideen über die Verwandtschaften. Sie galten bis zu dem Zeitpuncte, wo Berthollet seine Untersuchungen über die Verwandtschaft und seine *statique chimique* erscheinen liess. Dann aber wurden sie durch den grossen Glanz verdunkelt, den diese beiden neuen Erscheinungen um sich verbreiteten.

Berthollet wurde bei dem Studium der Verwandtschaft zum Voraus von 2 Grundideen eingenommen: dem Einflusse der Cohäsionskraft bei den chemischen Erscheinungen und dem Maasse der Verwandtschaften, das er in der Masse der Körper, welche eine Verbindung eingehen, zu finden glaubte.

Nach diesem Chemiker ist die Cohäsion oder gegenseitige Anziehung der ähnlichen Moleciüle eine starke Kraft, welche der Verwandtschaft der ungleichartigen Moleciüle das Gleichgewicht halten, Verbindungen und Zersetzungen bestimmen kann. Sie existirt nicht allein in dem Augenblicke, wo sie sich durch ihre Wirkungen zu erkennen giebt, sondern selbst schon lange vorher, ehe sie in Wirksamkeit tritt. Zufolge dieser Analogie beweist er, dass kurz vor dem Zeitpuncte, wo ein flüssiger Körper in den gasförmigen und ein gasförmiger in den flüssigen Zustand übergeht, die Ausdehnung des ersteren, auf die schon der gasförmige Zustand, in den er übergehen will, seinen Einfluss äussert, und die Zusammenziehung des zweiten, auf die der flüssige oder feste Zustand, den er annehmen will, seinen Einfluss äussert, schneller vorschreiten als zu einem entfernteren Zeitpuncte. Allein diese Behauptung Berthollet's, dass die Cohäsion ihren Einfluss äussere lange zuvor, ehe ihre Wirkungen sich zeigen, ermangelt durchaus aller Begründung, sobald man erwägt, dass es für die Umwandlung einer tropfbaren Flüssigkeit in eine elastische Flüssigkeit und umgekehrt keinen einzigen constanten Zeitpunct giebt, dass im Gegentheile diese Umwandlung bei allen Temperaturen und unter jedem Drucke ihren Fortgang hat.

Welche Meinung man auch übrigens über Berthollet's Behauptung fasst, so will ich blos noch erwähnen, dass er den präexistirenden Einfluss der Cohäsion annimmt, und dass er sie bei allen Fällungen und chemischen Auflösungen in's Mittel treten lässt. Die Verwandtschaft, sagt er, welche den festen Zustand erzeugen kann, muss als eine Kraft betrachtet werden, welche wirkt, nicht allein wenn der feste Zustand sich zeigt, sondern selbst vor diesem Zeitpuncte, so dass allemal, wenn sich eine feste Substanz erzeugt, entweder durch eine Trennung oder durch eine Verbindung man in der gegenseitigen Wirkung der Theile, welche den festen Zustand annehmen, die ihn erzeugende Ursache aufsuchen muss, obgleich sie sich vorher nicht zeigte.

Die Theorie der Zersetzung durch doppelte Wahlverwandtschaft erhielt von Berthollet eine ganz unerwartete Vervollkommnung. Ihm verdanken wir den wichtigen Satz, dass der Austausch von Säuren und Basen zwischen 2 Salzen allemal

stattfindet, wenn die durch den Austausch entstehenden Salze oder blos eins von ihnen eine geringere Auflöslichkeit haben als die gegebenen Salze. Dieser Satz ist ausserordentlich fruchtbar, und man kann wohl sagen, dass er eine der schönsten Erwerbungen der Chemie ist. Indem aber Berthollet die Cohäsion für die Hauptursache der doppelten Zersetzung hielt, scheint er mir keinen wirklichen Beweis dafür gegeben zu haben. Er nimmt an, dass die Cohäsion der noch nicht existirenden Salze ihre Bildung bewirkt, und diese Annahme ist nicht zulässig. Denn wenn man mit ihm begreifen kann, dass die Cohäsion in der Auflösung eines Salzes vor dem Zeitpuncte der Krystallisation zu wirken anfängt, so findet diess nicht statt, wenn die Salze noch nicht existiren, wie bei dem Gemenge zweier Salzauflösungen.

Bergmann hatte angenommen, dass die Verwandtschaft eine absolute Kraft sei, die keine Theilung in ihren Wirkungen gestatte, und hatte eine relative Verwandtschaftsreihe unter den Körpern aufgestellt. Berthollet im Gegentheile glaubte, dass sich die Verwandtschaft nicht auf eine absolute Weise ohne Theilung äussere, dass daher eine Basis in Gegenwart zweier Säuren sich nicht ausschliesslich mit der stärksten von beiden verbinde, wie es Bergmann wollte, sondern dass sie sich im Verhältnisse ihrer Verwandtschaft und ihrer Menge theile. Daraus ergab sich der Satz Berthollet's, dass *die Verwandtschaft der verschiedenen Säuren zu einer und derselben alkalischen Basis in umgekehrtem Verhältnisse zu der Gewichtsmenge eines jeden derselben stehe, welche zur Neutralisation einer gleichen Menge derselben alkalischen Basis erfordert wird.* Heut zu Tage, und ich könnte sagen, schon lange Zeit hat man dieses Maass der Verwandtschaft aufgegeben. Zur Zeit, wo Berthollet seine *statique chimique* schrieb, hatte man die Atomentheorie noch nicht gehörig begriffen, und einige Jahre später würde Berthollet gewiss nicht zur Messung der Verwandtschaft ein Verfahren vorgeschlagen haben, welches nur die Atomgewichte oder Aequivalente giebt, die bekanntlich von den chemischen Anziehungen unabhängig sind, oder zum Wenigsten nur in entfernter Beziehung zu ihnen stehen. Ich hoffe später auf diesen Gegenstand zurückzukommen, so wie auf die Theilung einer Substanz zwischen 2 andern

ander entgegenwirkenden. Für jetzt will ich meine Bemerkungen auf die Cohäsionskraft beschränken, weil man sie eine grosse Rolle in den meisten chemischen Erscheinungen spielen lässt, und es von Wichtigkeit ist, vor Allem ihren wirklichen Einfluss besser zu würdigen.

Man hat mit Recht nach Bergmann die Anziehung der verschiedenartigen Molecüle von der der gleichartigen oder ähnlichen unterschieden, die man auch *Aggregation* und seit Berthollet *Cohäsion* genannt hat. Diese beiden Kräfte haben ohne allen Zweifel denselben Ursprung. Da sie aber in den verschiedenen Körpern kein gemeinschaftliches Band zu haben scheinen, so können ihre Wirkungen nicht verwechselt werden.

Die Cohäsion erhält nach den Gesichtspuncten, unter denen sie betrachtet wird, verschiedene Namen. Man nennt sie *Zähigkeit*, wenn man durch Gewichte oder Ziehen das Zerreissen eines Körpers bewirken will. Man nennt sie *Härte*, wenn man sie als den Widerstand betrachtet, den ein Körper einem andern Körper entgegensetzt, mit dem man ihn zertrennen will. Die *Zähigkeit* und *Härte* sind offenbar die *Cohäsion* selbst, oder zum Wenigsten hängen sie wesentlich von einander ab. Die Körper, welche die meiste Zähigkeit besitzen, haben im Allgemeinen auch die meiste Härte, oder nach unserer Ansicht, die meiste Cohäsion. Indessen darf man diess nur von Körpern mit amorphem Bruche verstehen, denn bei den krystallisirten, besonders den leicht spaltbaren Körpern können, wie man leicht sieht, auffallende Unterschiede zwischen der *Härte* und *Zähigkeit*, je nach der Richtung des Bruches und der Trennung der Theilchen, vorkommen.

Wenn man die 3 Aggregatzustände, welche derselbe Körper annehmen kann, mit einander vergleicht, so wird man darauf geleitet, jeden dieser Aggregatzustände von der eigenthümlichen Beziehung der Molecüle dieses Körpers zu ihrer Abstossung abhängig zu machen. Ganz gewiss ist die Cohäsion in den festen Körpern am stärksten. In den flüssigen Körpern ist sie viel geringer; sie verschwindet aber niemals völlig, weil es keine Flüssigkeit giebt, welche nicht Kugelgestalt annimmt, und ein an einem festen Körper hängender Tropfen in 2 Theile getheilt werden kann, von denen der untere an dem obern hängt, ungeachtet der Schwere, welche ihn herabzufallen antreibt.

Das Wort Cohäsion wird von dem chemischen Gesichtspuncte aus in einer andern Bedeutung genommen. Hier ist die Wirkung complicirt, der aufzulösende Körper und das Auflösungsmittel sind mit einander zusammen, und jeder derselben wirkt auf den andern. Der Widerstand, welchen der erste dem zweiten entgegensetzt, wird durch das Wort *Unauflöslichkeit* ausgedrückt, das man immer nur im relativen Sinne nehmen darf. Dieser Widerstand, wir meinen jetzt die Unauflöslichkeit, hängt nach der allgemeinen Meinung wesentlich sowohl von der Cohäsion oder gegenseitigen Anziehung der ähnlichen Molecüle des aufzulösenden Körpers als auch von seiner Verwandtschaft zum Auflösungsmittel ab, welches man mit ihm zusammenbringt, so dass man annimmt, das Auflösungsmittel nähme, wenn der Körper, statt fest zu sein, flüssig wäre, eine weit beträchtlichere Menge davon auf.

Diess ist, wenn ich mich nicht irre, die Meinung, die man von der chemischen Cohäsion und der Auflösung hat. Da ich sie nicht in jedem Puncte theilen kann und mir vorgesetzt habe, sie zu erörtern, so glaubte ich, hier diese Details geben zu müssen, welche ihre Kürze ohne Zweifel entschuldigen wird. Jeden Tag veranlassen die Fortschritte der Wissenschaft neue Modificationen in unsern Ideen, und es ist sehr nöthig, den Punct, von dem wir bei einer Erörterung ausgehen, festzustellen, wenn man will, dass sie bestimmt und fruchtbar sei.

Ehe ich aber von der Cohäsion in Bezug auf ihren Einfluss bei den chemischen Erscheinungen handle, will ich meine Aufmerksamkeit auf eine physische Operation richten, welche mit der Cohäsion auch verbunden zu sein scheint, und die, wie ich glaube, sehr geeignet ist, ein Licht über die Art des Einflusses dieser Kraft zu werfen, nämlich die Verflüchtigung.

Ich nehme einen flüchtigen Körper an, der sich innerhalb der den Beobachtungen zugänglichen Temperaturgrenzen fest und flüssig zeigen kann, z. B. Wasser. Wenn man die Tension seines Dampfes bestimmt, wobei man von einer Temperatur von 20° unter dem Nullpuncte ausgeht, bei welchem Thermometerstande es fest ist und eine starke Cohäsion besitzt, so findet man, dass das Zunehmen dieser Tension keinesweges modificirt wird durch den Uebergang aus dem festen in den flüssigen Zustand, oder umgekehrt aus dem flüssigen in den festen

Zustand; d. h., dass die Tension des Eises bei dem Nullpuncte genau gleich ist der des Wassers bei derselben Temperatur. Eine ähnliche Beobachtung macht man bei jedem andern Thermometergrade, bei dem man das Wasser zugleich im festen und flüssigen Zustande erhalten kann. Die Tension des Dampfes bleibt bei beiden dieselbe. Und doch kann man, ohne den Grad der Cohäsion des Eises im Vergleich mit dem des Wassers zu bestimmen, annehmen, dass er ausserordentlich, vielleicht mehr als 1000mal grösser ist.

Diese Beobachtung, die mir schon lange auffiel, habe ich bei der Cyanwasserstoffsäure bestätigt gefunden, welche bekanntlich ungefähr bei 15° unter dem Nullpuncte fest wird und eine sehr grosse Flüchtigkeit behält. Auf das Fortschreiten der Tension ihres Dampfes äusserte die Veränderung ihres Aggregatzustandes durchaus keinen Einfluss, und man kann dieses Resultat als allgemein betrachten.

Es würde daher keine Beziehung zwischen der Cohäsion oder der Anziehung der Molecüle eines Körpers und ihrer Repulsionskraft geben. Die eine würde folglich von der andern ganz unabhängig sein, und die Tension des Dampfes würde nur durch die Anzahl der Molecüle bestimmt, welche sich in einem beschränkten Raume bei einer gegebenen Temperatur im gasförmigen Zustande erhalten können.

Wenn man jedoch bedenkt, dass Salzwasser einen Dampf erzeugt, dessen Spannung geringer ist als die des reinen Wassers bei derselben Temperatur *), ein Resultat, das man nur durch die Verwandtschaft der Wassermolecüle zu den Salzmolecülen erklären kann, so kann man, indem man diese Verwandtschaft der des Wassers zu seinen eignen Molecülen gleichsetzt, die Frage aufwerfen, ob der Raum über einer Wasser-

*) Man hat behauptet, dass die Temperatur des Dampfes, welcher aus einer wässerigen Salzauflösung entsteht, die einen höhern Siedepunct als das Wasser hat (z. B. 110°), immer 100° betrüge. Diess ist ein sehr grosser Irrthum. Der Dampf hat beständig die Temperatur der letzten Schicht Flüssigkeit, durch die er geht. Der Irrthum entsprang daraus, dass die Dämpfe, wie übrigens auch jede andere elastische Flüssigkeit, sehr schnell bis zu dem Augenblicke ihrer Condensation erkalten; diess aber ist der Zeitpunct, in dem die Erkaltung am stärksten durch die in Freiheit gesetzte latente Wärme ersetzt wird.

fläche sich wirklich mit Dampf sättigt, d. h., ob nach Herstellung des Gleichgewichtes die geringste Abkühlung des der Wirkung des Wassers entzogenen Dampfes, die geringste Raumverminderung nicht die Niederschlagung einer gewissen Menge Dampf veranlassen würde, oder, wenn eben so wie bei dem Raume über dem Salzwasser die Sättigung nicht vollständig ist, so dass der der Wirkung der Flüssigkeit entzogene Dampf sich erkalten oder innerhalb gewisser Grenzen sich zusammendrücken lasse, ohne die geringste Niederschlagung seiner Molecüle. Ich bin geneigt, zu glauben, dass der Raum über dem reinen Wasser von dem Dampfe völlig gesättigt wird, indem ich erwäge, dass der Unterschied in der Anziehung der Molecüle des Eises unter einander und in der der Molecüle des Wassers keinen Unterschied in der Tension des Dampfes jedes dieser Körper bei derselben Temperatur erzeugt. Indessen scheint es mir sehr interessant zu sein, Versuche darüber anzustellen, die, obgleich sehr schwierig, ich doch anzustellen beabsichtige.

Die Beobachtung, dass die Tension eines Körpers zur Zeit des Ueberganges in den flüssigen und festen Zustand constant bleibt, ist ohne Zweifel den in Betreff der Molecülärbeschaffenheit jedes dieser Aggregatzustände angenommenen Vorstellungen nicht gemäss. Sie würden ihnen aber eben so wenig gemäss sein, wenn man daraus den Schluss machte, dass die Molecüläranziehung im Augenblicke des Ueberganges aus einem Aggregatzustande in den andern für den flüssigen wie für den festen dieselbe sei. Denn die Veränderung des Aggregatzustandes ist von Veränderungen begleitet, sowohl im Volumen des Körpers als seiner Wärmemenge, welche eine bedeutende Veränderung in seiner Molecülärbeschaffenheit anzuzeigen scheinen. Mag es nun sein, dass die Molecüle beim Uebergange in den festen Zustand sich einander nur nähern, oder dass sie sich anders zusammenlagern, oder endlich, dass sie sich in kleine geometrische Gruppen vereinigen, welche durch ihre Anordnung das Volumen des Körpers modificiren. Alle diese Resultate würden nothwendig von einer andern Wirkungsweise in den Molecülärkräften abhängen. Wenigstens ist es nach unsern wissenschaftlichen Analogien gewiss, dass sie sich dann in Umständen befinden, ganz verschieden von denen, worin sie sich vor der eintretenden Umwandlung befanden, und dass

es immer sehr merkwürdig bleibt, dass ihre Tension durch alle diese Störungen nicht verändert wird.

Nach Feststellung dieser Präliminarien, denen ich eine grosse Wichtigkeit beilege, weil sie mit der Hauptfrage in genauester Verbindung stehen, will ich mich mit den Wirkungen der Cohäsion beschäftigen und sie specieller bei den Auflösungen betrachten.

Wir wollen Körper aufsuchen, welche die doppelte Bedingung in sich vereinigen, in einem Auflösungsmittel löslich zu sein und sich als feste und flüssige innerhalb der zugänglichen Temperaturgrenzen zur Bestimmung ihrer Auflöslichkeit zeigen zu können.

Unter den Salzen kenne ich keine, welche diese beiden Bedingungen in sich vereinigen.

Unter den Säuren, hatte ich geglaubt, dass die Camphersäure, wovon man eine Tabelle der Löslichkeit bei Berzèlius findet, die nach Brandes entworfen wurde, mir ein Beispiel von Löslichkeit unter den gewünschten Bedingungen darbieten würde. Und wirklich scheint diese Säure, deren Schmelzpunct bei 63° liegt, eine Löslichkeit unter und über diesem Puncte zu zeigen, welche einem Gesetze regelmässiger Stätigkeit unterworfen ist. Als ich aber Brandes's Versuche mit der Camphersäure, so wie man sie nach Liebig erhält, wiederholen wollte, so bemerkte ich, dass diese Säure selbst bei 300° nicht schmilzt, und ich konnte sie folglich nicht gebrauchen.

Unter den brennbaren Körpern zeigen das Cetin, Paraffin, die festen fetten Säuren keine Anomalie in ihrer Löslichkeit in Alkohol, wenn sie aus dem festen in den flüssigen Zustand übergehen. Das Fortschreiten ist je nach dem Maasse, als die Temperatur steigt, vollkommen stätig und regelmässig. Ich will später diese verschiedenen Löslichkeiten angeben, wenn sie vollständig sein werden, wobei ich nur bedaure, nicht unter den Salzen schlagendere Beispiele gefunden zu haben.

Da nun aber die Cohäsion dieser verschiedenen Körper, während sie sich im festen Zustande befinden, grösser ist, als wenn sie flüssig sind, und da ihre Löslichkeit im Augenblicke des Ueberganges aus dem einen Zustande in den andern weder vorher, noch nachher gestört wurde, so muss sie durchaus von der Cohäsion unabhängig sein.

Wenn ich übrigens die Löslichkeit eines Oeles in Alkohol

betrachte, so finde ich, dass sie sich im Allgemeinen ganz wie die eines festen Körpers verhält, obwohl es ein flüssiger Körper ist, d. h. keine grosse Cohäsion besitzt. Die Löslichkeit, sehr schwach bei einer niedrigen Temperatur, nimmt zu, so wie diese steigt. So zeigt ein Körper, mag er nun beständig flüssig bleiben, oder anfangs fest sein und nachher flüssig werden, unter jedem dieser Umstände dieselbe Art von Löslichkeit.

Selbst die gasförmigen Körper, wie das Chlor, schienen mir keine Veränderung in dem Fortschreiten ihrer Löslichkeit in dem Augenblicke zu zeigen, wo sie ihren Aggregatzustand veränderten.

Wenn endlich die Cohäsion eines Salzes einen grossen Einfluss auf seine Auflösung hätte, so würde sich das Auflösungsmittel niemals damit beim blossen Zusammentreffen mit ihm sättigen, und die von dem Salze getrennte Auflösung könnte um eine gewisse Anzahl Grade erkalten, ohne Salz abzugeben. Nun ist diess aber nicht der Fall. Lässt man den zufälligen Umstand in Betreff der Trägheit der Molecüle bei Seite, so giebt doch die Auflösung sogleich Salz ab, sobald sie nur ein wenig kälter wird.

Ich bin daher geneigt, zu glauben, dass die Cohäsion im Allgemeinen nichts mit der Auflösung zu thun hat. Eben so, wie die Tension der Dämpfe, verändert sich auch die Auflösung eines Körpers mit der Temperatur. Ohne Zweifel steht sie auch mit der gegenseitigen Verwandtschaft des Auflösungsmittels und des aufgelösten Körpers in Verbindung. Da aber die Wirkungen der Verwandtschaft sich nicht mit der Temperatur verändern, während die der Auflösungen wesentlich davon abhängen, so würde es schwierig sein, nicht anzunehmen, dass bei der Auflösung wie bei der Verdampfung das Product bei jedem Temperaturgrade durch die Anzahl von Molecülen wesentlich beschränkt wird, die in einem gegebenen Theile des Auflösungsmittels existiren können. Sie scheiden sich davon ab aus demselben Grunde, aus dem die elastischen Molecüle bei Erniedrigung der Temperatur niederfallen, und wahrscheinlich auch, wie diese letztern, beim Drucke und der Volumensverminderung des Auflösungsmittels.

Daher würden, wenn die Temperatur in einem mit einem Körper gesättigten Auflösungsmittel sinkt, die in Bezug auf

die neue Temperatur überschüssigen Molecüle niederfallen, nicht vermöge der Cohäsion, die, wie man annimmt, dieselben antreiben muss, sich zu trennen und sich zusammenzuhäufen, sondern weil sie sich nicht mehr in dem Auflösungsmittel behaupten können, wie diess bei einem Dampfe in einem gesättigten Raume stattfindet, der so eben abgekühlt wurde. Es würde daher wenig darauf ankommen, ob die Molecüle, welche von dem Auflösungsmittel abgestossen werden, sobald sie abgeschieden sind, die feste oder flüssige oder selbst die elastische Form annehmen.

Die Auflösung würde daher mit der Verdampfung wesentlich zusammenhängen in der Hinsicht, dass beide von der Temperatur abhängig sind und sich nach den Veränderungen derselben richten. Alsdann müssen sie alle beide, wenn nicht ganz dieselben Wirkungen, zum Wenigsten doch eine grosse Analogie zeigen. Ihr wesentlicher Unterschied besteht darin, dass die Gasmolecüle keines Auflösungsmittels bedürfen, um sich in einem gegebenen Raume zu behaupten, indem ihre Repulsivkraft dazu hinreicht. Dagegen können in der Auflösung eines festen oder flüssigen Körpers sich die Molecüle nicht in dem Raume behaupten, wenn sie nicht durch Verwandtschaft mit den Molecülen des Auflösungsmittels verbunden sind. Wenn diese Bedingung erfüllt ist, so geht die Auflösung ihren eigenthümlichen Gang, indem sie sich nach der Temperatur richtet, wie auch jeder Dampf einen hat, der ihm eigenthümlich ist.

Die Analogien, die zwischen der Auflösung und der Verdampfung bestehen, hängen daher davon ab, dass beide dem Temperaturwechsel gänzlich unterworfen sind, und da es mir völlig ausgemacht scheint, dass die Tension des Dampfes eines Körpers von dem Aggregatzustande dieses Körpers oder der Cohäsion seiner Molecüle ganz unabhängig ist, weil erstere constant bleibt, während letztere sich ändert, so wäre ich noch geneigter, diesen Analogien zufolge anzunehmen, dass die Auflösung gleichfalls von der Cohäsion unabhängig ist.

Indessen kann man, wenn zwischen der Verdampfung und der Auflösung Analogien bestehen, die Frage aufwerfen, warum, während die Elasticität der Dämpfe sich nach einem regelmässigen aufsteigenden Gesetze richtet, die Löslichkeit einiger Salze, wie z. B. des schwefelsauren und des selensauren Natrons, plötzlich einen Punct zeigt, wo sie umspringt und und einen abnehmenden Gang beobachtet?

Ich bemerke zuerst, dass die Schwierigkeit dieselbe bleibt, mag es Analogien zwischen der Auflösung und der Verdampfung geben oder nicht, und dass sie daher keinen ernstlichen Einwand ausmachen kann. Zweitens lässt sich der Punct des Umspringens in der Auflösung einiger Körper leicht daraus erklären, dass an diesem Puncte es nicht mehr derselbe Körper ist, welcher noch fortfährt, sich aufzulösen. So ist bei dem Chlor von 0° — 8°, ungefähr der Temperatursphäre, innerhalb deren das Chlor sich im Zustande des Hydrats befindet, die Löslichkeit zunehmend, aber an diesem letztern Puncte wird das Hydrat zerstört, und sogleich nimmt die Löslichkeit einen abnehmenden Gang bis 100° an, wo sie fast Null ist. Es ist offenbar Chlorhydrat, welches sich von 0° bis 8° auflöst, später wird blos Chlor aufgelöst. Endlich kann bei dem schwefelsauren Natron die Abnahme der Löslichkeit je nach dem Maasse, dass die Temperatur über 30° steigt, einer Veränderung der Verwandtschaft zugeschrieben werden. Ich werde auf die Löslichkeit dieses Salzes zurückkommen.

Da es von Interesse ist, zu wissen, ob ein Salz, das fähig ist, ein Hydrat zu bilden, und sich im Wasser auflöst, wasserhaltig ist oder wasserfrei, so will ich eine Thatsache angeben, welche mir geeignet scheint, die Ungewissheit zu entfernen. Allemal nämlich, wenn ein wasserfreies Salz oder jeder andere Körper, welcher nicht die Eigenschaft besitzt, ein Hydrat zu bilden, sich im Wasser auflöst, so erzeugt sich beständig Kälte, und wenn im Gegentheile das Salz ein Hydrat bilden kann, so erzeugt sich Wärme. Wenn das Hydrat vor dem Auflösen im Wasser völlig gebildet ist, so findet derselbe Fall statt, als wenn das Salz kein Wasser aufnehmen kann. Man begreift leicht, dass es zuweilen vorkommen kann, dass die durch Aufnehmen von Wasser erzeugte Wärme geringer ist als die durch Veränderung des Aggregatzustandes erzeugte Kälte. Ich kenne aber noch keine Ausnahme davon. Die so eben von mir aufgestellte Thatsache könnte ausserdem eine neue Analogie zwischen der Auflösung und Verdampfung in Bezug auf die durch Veränderung des Aggregatzustandes latent gewordene Wärme feststellen.

Bei Vergleichung der Auflösung mit der Verbindung kann man einen merkwürdigen Unterschied zwischen ihnen bemerken, nämlich den, dass die Auflösung in jedem Augenblicke mit der

mperatur wechselt, während die Verbindung sich nicht auf liche Weise nach diesen Veränderungen richtet.

Wenn meine Beobachtungen genau sind, so würden sie ur den Einfluss schwächen, den Berthollet bei allen chemischen Erscheinungen der Cohäsion zugeschrieben hat. Ich bat aber fühle zu sehr das ganze Gewicht dieser berühmten torität, um nicht gegen meine eignen Beweisgründe Misstrauen zu hegen und um nicht in meinen Ueberzeugungen erschüttert zu werden. Mit diesem aufrichtigen Gefühle von Zweifel will ich einige Anwendungen von der Ansicht anführen, die ich von der Cohäsion habe.

Berthollet hat oft wiederholt, dass, wenn ein Körper einen andern fällt, diess nicht immer ein Zeichen von stärkerer Verwandtschaft ist, dass die Cohäsion, die bei dem Niederschlage stattfinden muss, die Zersetzung bestimmt.

Nach den von mir aufgestellten Grundsätzen spielt dagegen die Cohäsion bei dem Fällen, eben so wie beim Auflösen, eine untergeordnete Rolle. Das Fällen ist immer der Beweis für eine stärkere Verwandtschaft. Die Cohäsion zeigt dieselbe nur an, indem sie die Wirkungen derselben bemerklich macht.

Hinsichtlich der Zersetzungen durch doppelte Wahlverwandtschaft sind unsere Erklärungen gleichfalls abweichend. Wenn man eine Auflösung von schwefelsaurem Natron mit einer Auflösung von salpetersaurem Kalk mengt, so erfolgt ein Niederschlag von schwefelsaurem Kalk, und salpetersaures Natron bleibt in Auflösung.

Bergmann erklärt dieses Resultat daraus, dass die Summe der trennenden Verwandtschaften, welche im Spiele sind, das Uebergewicht hat über die der ruhenden Verwandtschaften.

Nach Berthollet findet doppelte Zersetzung statt, weil der schwefelsaure Kalk unter den 4 Salzen, die man sich nach den Mengen in der Auflösung vor der Fällung denken kann, den stärksten Zusammenhang hat. Berthollet glaubte, dass, obgleich der schwefelsaure Kalk noch nicht existirt, die Cohäsion, welche ihm eigen ist, sowohl die Bildung als die Abscheidung desselben bewirke.

Diese Erklärung schien jedoch niemals befriedigend. Sobald man glaubt, dass der schwefelsaure Kalk noch nicht in der Auflösung existirt, so darf die Cohäsion, welche bei ihm

eintritt, nicht angeführt werden, um seine Bildung und sein Niederfallen zu erklären. Man kann eben so wenig und aus denselben Gründen die Unlöslichkeit anführen. Sie bewirkt nicht den Austausch als erste Ursache, sie macht ihn nur bemerklich und wirklich vorhanden, wenn er bemerkt worden ist, indem sie die Abscheidung seiner Producte bewirkt. Es fragt sich daher, welches die erste Ursache von den bei den Zersetzungen durch doppelte Wahlverwandtschaft vorkommenden Austauschen ist.

Wenn man seine Aufmerksamkeit auf die aus der Wirkung der doppelten Wahlverwandtschaften entstehenden Niederschläge richtet, so bemerkt man, dass das nicht die constantesten Niederschläge sind, welche die stärksten Säuren und Basen enthalten, welche sich nothwendiger Weise bilden. So lässt sich das schwefelsaure Kali, ob es gleich aus Bestandtheilen besteht, welche eine starke Verwandtschaft besitzen, beim Mengen mit essigsaurem Kalk in schwefelsauren Kalk umwandeln, dessen Basis eine weit geringere Verwandtschaft zur Schwefelsäure hat als das Kali. Beim Mengen von schwefelsaurem Kalk mit kohlensaurem Ammoniak fällt der Kalk in Verbindung mit Kohlensäure nieder, obgleich diese Verbindung nicht so constant ist als die, welche er zuerst bildete. Es würde leicht sein, eine Menge ähnlicher Beispiele anzuführen.

Es würde daher nicht richtig sein, zu sagen, dass nach dem Mengen der beiden Salzauflösungen die stärkste Säure sich immer mit der stärksten Basis vereinigt. Es könnte dagegen scheinen, als wenn die Salze im Zustande der Neutralisation unabhängig von ihren gegenseitigen Verwandtschaften Säuren und Basen austauschen können.

Urtheilt man nur nach den Resultaten von Versuchen, so findet man, dass der Austausch sich nur durch Fällen eines neuen unlöslichen Salzes offenbart, dessen Bildung nach Berthollet die Ursache des Austausches selbst sein würde. Da aber die Gründe, welche er dafür angegeben hat, nicht befriedigend sind, so kann man die Frage aufwerfen, ob die Cohäsion eines noch nicht existirenden Salzes oder seine Unlöslichkeit, welche die Vorstellung von Cohäsion nicht selbst mit sich führt, ihre Wirkung vor der Bildung dieses Salzes äussern und die wirkliche Ursache davon sein können, oder viel-

ehn, ob sie, da sie diese Bildung nicht bewirken können, ihren influss nur nachher äussern, indem sie Abscheidung des einen on den neuen erzeugten Salzen im Momente des Mengens wirken.

Mir scheint nach den angeführten Beobachtungen über den ringen Einfluss der Cohäsion bei den Auflösungen und den emischen Fällungen die Frage nicht mehr zweifelhaft zu sein.

Ich erinnere zuerst, dass auf die Löslichkeit eines festen örpers in einem Auflösungsmittel keinesweges der Unterschied r Moleculäranziehung zwischen dem festen und flüssigen Agregatzustande Einfluss hat, dass folglich der Austausch davon en so wenig abhängen kann.

Diesen Betrachtungen aber kann man andere zufügen, die ir ein grosses Gewicht zu haben scheinen.

Der Austausch zwischen den Säuren und Basen zweier ilze kann nach Berthollet auf mehrfache Weise stattfinden. isser der Unlöslichkeit, welche ihn am gewöhnlichsten beirkt, kann ein Unterschied in der Schmelzbarkeit, der Dichkeit, der Flüchtigkeit eben so gut ihn erzeugen. Nun kann an aber, z. B. im Falle einer Verschiedenheit der Flüchtigeit, die gegenseitige Verwandtschaft der Molecule eben so enig wie bei einem festen oder selbst bei einem flüssigen Körr anführen, weil im Gegentheile die Molecule des Salzes, elches sich abscheidet, sich in einem Zustande der Abstosing befinden, die man auf dieselbe Weise darthun könnte wie i der Unlöslichkeit, als im Falle der Flüchtigkeit immer das ilz am flüchtigsten ist, welches sich bildet. Da nun, nach r allgemein angenommenen Meinung, der Austausch unter hr verschiedenen Umständen der Löslichkeit, der Dichtigkeit, r Schmelzbarkeit, der Flüchtigkeit stattfindet, so kann eine rselben nicht die wirkliche Ursache des Austausches mit Aushluss der andern sein, und folglich muss diese Ursache anrswo, ausserhalb der verschiedenen Umstände, gesucht werden.

Weil der Austausch nicht durch die gegenseitige Verandtschaft der Säuren und Basen bewirkt werden kann, da es auch eben so wenig durch die aufgezählten untergeordten Ursachen wird, und doch diese letztern Trennungen beirken, so muss der Austausch ihnen durchaus vorhergehen, nd man kann diesen verschiedenen Ursachen der Abscheidung

nur dadurch Genüge leisten, dass man annimmt, im Augenblicke des Zusammengiessens vor aller Abscheidung finde die wirkliche Mischung zwischen den Säuren und Basen statt, d. h., dass die Säuren sich ohne Unterschied mit den Basen und umgekehrt verbinden. Auf die Ordnung der Verbindung kommt wenig an, wofern nur die saure und alkalische Beschaffenheit befriedigt ist, und offenbar ist sie es, welcher Austausch auch zwischen den Säuren und Basen erfolge.

Nachdem der Grundsatz von der Indifferenz der Vermischung (*Équipollence*) festgestellt ist, lassen sich die durch doppelte Wahlverwandtschaft bewirkten Zersetzungen auf das Allereinfachste erklären. Im Zeitpuncte des Mengens zweier Neutralsalze bilden sich daraus 2 neue in jedem Verhältnisse, sie mögen sein, welche sie wollen, mit den beiden erstern, und jetzt, je nachdem eine dieser Eigenschaften, die Unlöslichkeit, die Dichtigkeit, die Schmelzbarkeit, die Flüchtigkeit u. s. w. bei den neuen Salzen deutlicher hervortritt als bei den gegebenen Salzen, findet Störung des Gleichgewichts und Abscheidung Salzes, zuweilen selbst mehrerer, statt.

Indessen ist die Bemerkung wesentlich, dass, obwohl wir im Zeitpuncte des Zusammengiessens eine Mischung von zweien oder einer grössern Anzahl von Salzverbindungen annahmen, es doch nicht immer im strengsten Sinne stattfinden kann. Bekanntlich setzen die Molecule einer Verbindung der Veränderung eine Art von Trägheit entgegen, und es ist oft entweder Zeit oder Schütteln erforderlich, um diese Veränderung zu bewirken. Viele Salzauflösungen, und besonders die Auflösung des schwefelsauren Natrons, bleiben übersättigt bei Temperaturen, die sich weit unter der befinden, wobei sie anfangen, Salz abzugeben. Eine Auflösung von schwefelsaurer Magnesia, mit einer Auflösung von oxalsaurem Ammoniak gemengt, giebt einen Niederschlag von oxalsaurer Magnesia erst lange Zeit nach dem Mengen, indem man das Gemenge ruhig hinstellt, während er sich bei einem schnellen Schütteln in einigen Minuten erzeugt. Setzt man den Umstand von der Trägheit der Molecule, die der Veränderung widersteht, bei Seite, so kann man im Falle einer vollständigen gegenseitigen Sättigung zwischen den Säuren und den Basen einen Zustand von Indifferenz, oder, wenn man lieber will, einen solchen Zustand von Un-

ständigkeit annehmen, dass der geringste Umstand, selbst eine hr schwache Cohäsion, das Gleichgewicht stören und den Austausch bewirken kann.

Und nachher, wenn man annimmt, dass die Mischung angefangen hat, kann man sich noch denken, dass die Abscheiung der gebildeten neuen Salze nicht augenblicklich bewirkt rede, und zwar auch aus demselben Grunde, aus dem Was: mehrere Grade unter dem Gefrierpuncte flüssig bleibt. Alsnn ist es möglich, sich zu denken, dass die gegenseitige irkung der Molecüle, welche sich von dem Auflösungsmittel scheiden müssen, die Erscheinung bewirkt, beschleunigt. Aber me gegenseitige Wirkung der Molecule, um sich in eine flüsge oder feste Masse zu vereinigen, spielt, meiner Meinung ch, bei den chemischen Erscheinungen immer nur eine untergeordnete Rolle.

Es ist leicht, den Austausch zwischen den Elementen der iden Salze darzuthun, obgleich er nicht von der Bildung eis Niederschlages begleitet ist. Wenn man eine Auflösung n essigsaurem Natron mit einer Auflösung von schwefelsaum Eisenoxydul mengt, und man lässt in das Gemenge einen nom Schwefelwasserstoffgas streichen, so erfolgt augenblickh ein Niederschlag von Schwefeleisen, woraus man annehm kann, dass sich essigsaures Eisenoxydul vorher gebildet tte. Ich weiss, dass man in dem vorliegenden Falle die nwendung machen kann, der Austausch habe stattgefune, weil die stärkste Säure, die Schwefelsäure, sich mit r stärksten Basis verbunden hat, welche hier das Natron ist. ber der Einwand scheint nicht begründet zu sein, wenn man ch erinnert, dass die gegenseitige Verwandtschaft der Säuren d der Basen der Bildung der durch das Zusammenwirken der ppelten Verwandtschaften erhaltenen Niederschläge gänzlich emd zu sein scheint. Jede andere Basis, ausser dem Natron, e schwächste, welche man unter denen wählen könnte, wele nicht durch Schwefelwasserstoff gefällt werden, würde eine nliche Wirkung erzeugen. So bewirkt die essigsaure Thonde, mit schwefelsaurem Eisenoxydul gemengt, seine Zersetung durch Schwefelwasserstoff.

Der Grundsatz chemischer Aequipollenz, den ich hinsichth der Substanzen angenommen habe, scheint mir auf alle

[illegible]

[illegible]

[illegible] Merkwürdiges vor. Es k[illegible] [illegible] Verbindung zweier [illegible] Menge entweder chemi[illegible] [illegible] verwendet wird, welche bei [illegible] bleibt.

Ich hätte gern einige Worte über die Auflösung g[illegible] allein die Schwierigkeit des Gegenstandes, welche gröss[illegible] als sie anfangs zu sein scheint, hält mich jetzt davon ab. [illegible] will mich auf die Bemerkung beschränken, dass das Wort [illegible] lösung unter sehr unähnlichen Umständen angewendet wir[illegible] jedoch sorgfältig unterschieden werden müssen. Bei ein[illegible] gentlich so genannten Auflösung, bei der eines Salzes in [illegible] ser, findet zwischen dem Auflösungsmittel und dem aufge[illegible] Körper keine Zersetzung statt. Die Wirkung ändert sic[illegible] Allgemeinen mit der Temperatur. Dagegen findet beim A[illegible] sen durch ein saures oder alkalisches Auflösungsmittel im [illegible] gemeinen Zersetzung statt, so wie Bildung neuer Producte [illegible] die Wirkung ändert sich nicht mehr mit der Temperatur [illegible] bei der vorigen Auflösung. Man muss daher in jedem b[illegible] dern Falle bestimmen, ob blos Auflösung stattfinde, od[illegible] dieselbe die Folge von der Bildung neuer Producte ist, [illegible] endlich, ob diese beiden Umstände nicht vereinigt sein k[illegible] Um aber diess bestimmen zu können, fehlt es uns noch a[illegible] nigen Datis, welche der Gegenstand einer andern Abhan[illegible] sein werden.

Ich beschliesse hier diese erste Abhandlung, ohne den [illegible] besprochenen Gegenstand auch nur einigermaassen erschöp[illegible] haben. Aber, wie ich es gleich anfangs erwähnt habe, [illegible] Gegenstand ist schwierig, und ich hatte mir nur vorgeno[illegible] einige Bemerkungen zu machen. Vielleicht werden diese [illegible] nteressanter, wenn die übrigen, die ich noch zu mache[illegible] denke, dazukommen. Unterdessen übergebe ich sie der [illegible] heilung der Chemiker, und ich werde mich glücklich sch[illegible] wenn sie, wenigstens als *Vermuthungen*, ihre Aufmerksa[illegible] auf sich ziehen.

---

# XXXI.

## *Der Daguerrotyp.*

Von

ARAGO.

*(Compt. rend. T. IX, p. 250.)*

neapolitanischer Physiker, Johann Baptiste Porta, ungefähr vor 200 Jahren, dass, wenn man *ein sehr Loch* in den Fensterladen eines gut verdunkelten Zimcht, oder besser noch in eine dünne, in den Fenstergesetzte Metallplatte, alle aussen befindlichen Gegenderen Strahlen das Loch erreichen können, sich auf nüberstehenden Wand abzeichnen, entweder in vergrösler verjüngtem Maassstabe je nach den Entfernungen, nen Umrissen und den natürlichen Farben. Porta fand uf, dass das Loch keineswegs klein zu sein brauche, eine gewisse Ausdehnung haben dürfe, wenn man es Glaslinse bedecke.

Bilder, welche das einfache Loch erzeugt, haben wesität. Die andern glänzen mit einer Lebhaftigkeit, welder Grösse der Sammellinse abhängt. Die erstern sind rei von einem gewissen Zusammenfliessen, die Bilder en besitzen, namentlich wenn man sie genau im Brennerselben auffängt, sehr scharfe Umrisse. Ueberraschend Schärfe seit der Entdeckung der achromatischen Lin-Porta construirte portative dunkle Kammern: jede dersass ein Rohr von mehr oder weniger Länge, an dem Linse befand. Ein weisser Schirm von Papier oder auf welchem die Bilder sich aufzeichneten, nahm den ict ein. Der neapolitanische Physiker bestimmte seinen Apparat für die Personen, welche nicht zeichnen konn-genaue Bilder der zusammengesetztesten Gegenstände ten, sollte es genügen, mit einem Bleistifte die Cones Bildes im Brennpuncte zu verfolgen.

se Voraussetzungen Porta's haben sich nicht völlig Die Maler, Zeichner, namentlich die Personen, welgrossen Leinwandflächen der Dioramen und Panoramen haben sich noch einige Male der *Camera obscura* aber vorzüglich, um die Umrisse der Gegenstände zu

erhalten, um sie in ihrem richtigen Grössenverhältnisse d stellen, um sie mit allen Erfordernissen der *Linearpersp* zu zeichnen. Was hingegen die Lichteffecte betrifft welche von der unvollkommenen Durchsichtigkeit unserer Atmosphäre abhängen, und welche man mit dem uneigentlichen Ausdrucke der *Luftperspective* bezeichnet; so glaubten selbst die geübten Maler nicht, dass die *Camera obscura* ihnen dazu etwas nützen könnte, um ihre Darstellung zu erleichtern. Niemand, der die Schärfe der Umrisse, die Wahrheit der Formen und Farben, die Abstufungen in den Tönen beobachtet hatte, welche die durch diess Instrument ausgeführten Bilder besitzen, hat es nicht zugleich auch lebhaft bedauert, dass sie sich nicht selbst fixirten, und nicht gewünscht, dass man eine Erfindung machen möchte, durch welche diess erreicht wird. In aller Augen erschien diess als ein Traum, welcher unter die schwärmerischen Ideen eines Wilkins oder eines Cyrano von Bergerac versetzt zu werden verdiente. Dieser Traum ist i dessen zur Wahrheit geworden. Wir wollen diese Entdeck in ihrem Keimen betrachten und sorgfältig ihre Fortschr angeben.

Längst schon gelang es den Alchymisten, das Silber der Salzsäure zu vereinigen. Das Product bildete ein wei Salz, welches sie *Hornsilber* (*lune ou argent corné*) nannten Dieses Salz schwärzt sich bekanntlich unter dem Einflusse Lichts je nach seiner Intensität. Bestreicht man ein Pa mit demselben und wirft durch eine Linse das Bild eines genstandes darauf, so bleiben die dunkeln Stellen desselben w die hellen Stellen werden schwarz und die Mitteltöne we durch ein mehr oder weniger tiefes Grau dargestellt.

Legt man einen Kupferstich auf Papier, das mit Chlo ber überzogen ist, und setzt diess dem Einflusse des Son lichts aus, so dass der Kupferstich darüber liegt, so halten schwarzen Stellen die Sonnenstrahlen ab, so dass die dar

*) In dem Werke von Fabricius (*de rebus metallicis*) schon weitläufig von „einer Art *Silbererz* die Rede, welche *Hornsilber* nannte, da es die Farbe und Durchsichtigkeit des H die Schmelzbarkeit und Weichheit des Wachses besitzt. Unter Einflusse des Lichts wurde dasselbe *gelblich-grau*, *dann violett* endlich *fast schwarz*.“ Es war unlösliches Hornsilber.

...lichen Stellen ihre weisse Farbe beibehalten. Die weissen ... des Kupferstiches, welche ihre Durchscheinendheit beibehalten haben, lassen das Licht durch, so dass das Papier ... dadurch geschwärzt wird. Das Bild wird also auf dem Papiere, und zwar mit umgekehrten Lichteffecten, abgezeichnet werden.

Man hätte glauben sollen, dass man sehr bald von dieser Eigenschaft des Chlorsilbers eine Anwendung machen würde, aber dem ist nicht so. Man muss bis auf die ersten Jahre des 19. Jahrhunderts hinaufsteigen, ehe man die ersten Spuren der Photographie findet.

Damals bediente sich unser Landsmann, Charles, des mit Chlorsilber überzogenen Papiers, um in seinen Vorlesungen über die Einwirkung des Lichts Silhouetten zu machen. Charles starb, ohne sein Verfahren beschrieben zu haben.

Wir müssen einer Denkschrift Wedgwood's gedenken, welches 1802 im Junihefte des *Journal of the royal Institution of Great-Britain* erschien. Der Verf. will mit Pergament oder Papier, welche mit Chlorsilber oder salpetersaurem Silberoxyd überzogen waren, die Glasmalereien der Kirchenfenster und Kupferstiche copiren. „Die Bilder der *Camera obscura* findet er zu schwach, um in einer kurzen Zeit auf das salpetersaure Silberoxyd einen Einfluss ausüben zu können" (*The images formed by means of a camera obscura, have been found to be too faint to produce, in any moderate time, an effect upon the nitrate of silver*).

Der Commentator Wedgwood's, der berühmte Humphry Davy, widerspricht nicht dieser Behauptung hinsichtlich der Bilder der *Camera obscura*. Er fügt nur hinzu, dass es ihm gelungen sei, sehr kleine Gegenstände mit Hülfe des Sonnenmikroskops zu copiren, indessen nur *in einer geringen Entfernung von der Linse.*

Uebrigens fanden weder Wedgwood noch Davy ein Mittel, wenn die Operation einmal beendet war, dem Ueberzuge die Eigenschaft, nachzudunkeln, zu nehmen. Daraus folgt, dass es nicht möglich war, die Copien, welche sie gemacht hatten, bei hellem Tage zu betrachten, denn es würde dann in wenig Zeit Alles eine gleichförmige schwarze Farbe

erhalten haben. Welchen geringen Werth dergleichen Zeichnungen nur haben konnten, leuchtet ein.

Nach diesen unvollkommenen und unbedeutenden Versuchen kommen wir unmittelbar zu der Untersuchung der Herren Niépce und Daguerre.

Der verstorbene Niépce lebte zurückgezogen bei *Chalons-sur Saône.* Er widmete seine Musse wissenschaftlichen Untersuchungen. Eine derselben, welche eine Maschine betrifft, in welcher plötzlich erhitzte Luft die Stelle des Dampfes vertreten sollte, und welche der Prüfung der Akademie unterworfen wurde, giebt eine sehr vortheilhafte Probe seiner Bemühungen. Die photographischen Untersuchungen des Hrn. Niépce scheinen bis auf das Jahr 1814 zurückzugehen. Seine ersten Verhandlungen mit Hrn. Daguerre fanden im Januar 1826 statt. Durch die Indiscretion eines Pariser Optikers wurde er damals davon benachrichtigt, dass Hr. Daguerre sich damit beschäftige, die Bilder der *Camera obscura* zu fixiren. Die ersten photographischen Arbeiten des Hrn. Daguerre rühren also aus dem Jahre 1826 her.

Im Jahre 1827 begab sich Hr. Niépce nach England. Im December desselben Jahres überreichte er der königl. Societät in London eine Denkschrift über seine photographischen Arbeiten. Diese Denkschrift war von mehreren Proben auf Metall begleitet, welche nach Methoden angefertigt worden waren, welche unser Landsmann damals schon entdeckt hatte. Bei Gelegenheit einer Prioritätsfrage sind diese Proben in einem noch guten Zustande vor Kurzem sehr ehrlich aus den Sammlungen verschiedener englischer Gelehrten gekommen. Sie beweisen unwiderruflich, dass sowohl für *die photographische Copie von Kupferstichen* als für die Anfertigung von Platten mit ziemlich ausgeführtem Entwurfe zum Gebrauche für Kupferstecher Hr. Niépce schon im Jahre 1827 Mittel kannte, Schatten durch Schatten, Licht durch Licht und Halbschatten durch Halbschatten darzustellen, und dass er überdiess noch ein Mittel kannte, die schwärzenden Strahlen der Sonne unschädlich zu machen, wenn die Zeichnung vollendet war. Mit einem Worte, es war dem Gelehrten von Chalons seit 1827 gelungen, ein Problem zu lösen, an welchem der Scharfsinn von Wedgwood und Humphry Davy gescheitert war.

Die Verbindungsurkunde der Herren Niépce und Daguerre zur gemeinschaftlichen Ausforschung photographischer Methoden ist vom 14 December 1829. Die spätern Verhandlungen zwischen Hrn. Isidore Niépce, dem Sohne, als Erben seines Vaters, und dem Hrn. Daguerre, erwähnen zuerst der Verbesserungen, welche der Maler von Paris in der Methode des Physikers von Chalons machte, und zweitens vollkommen neue Verfahrungsarten des Hrn. Daguerre, welche „die Bilder mit 60—80mal mehr Genauigkeit darstellte“ als die alten Methoden.

Fast hätte Hr. Niépce es nach einer grossen Menge fruchtloser Versuche selbst aufgegeben, Bilder in der *Camera obscura* anzufertigen. Die Mittel, welche er anwendete, veränderten sich nicht schnell genug unter dem Einflusse des Lichtes; er brauchte 10 bis 12 Stunden, um eine Zeichnung zu vollenden. Während dieser langen Zeit veränderte sich der Schatten bedeutend; sie gingen von der linken Seite der Objecte auf die rechte Seite; es waren also alle Lichteffecte verloren, und man war nach unendlichen Schwierigkeiten nicht einmal sicher, ein ziemlich gutes Resultat zu erhalten.

Das Verfahren, dessen sich Hr. Niépce bediente, und welches später Hr. Daguerre verbesserte, ist im Kurzen Folgendes:

Hr. Niépce löste trocknes Judenpech in Lavendelöl auf. Nach der Verdunstung blieb ein dickflüssiger Firniss zurück, welchen er durch auf eine polirte Metallplatte, z. B. eine plattirte Kupferplatte, brachte. Nachdem die Platte einer gelinden Wärme ausgesetzt worden war, blieb sie mit einer weisslichen anhaftenden Schicht bedeckt von pulverförmigem Bitumen. Die so behandelte Platte wurde in den Brennpunct der *Camera obscura* gebracht; nach einiger Zeit bemerkte man auf dem Pulver schwache Umrisse des Bildes. Diese kaum sichtbaren Linien suchte Hr. Niépce zu verstärken. Er tauchte die Platte in ein Gemenge von Lavendel- und Steinöl und bemerkte, dass die Stellen des Ueberzuges, *welche dem Einflusse des Lichts ausgesetzt gewesen waren*, fast vollkommen unangegriffen blieben, während sich die andern Stellen sehr schnell auflösten und das unbedeckte Metall zurückliessen. Wusch man nun die Platte mit Wasser, so hatte man das Bild der *Ca-*

mera obscura darauf, und zwar waren die hellen Stellen hell, die Schatten dunkel. Die hellen Stellen waren durch das zerstreute Licht und durch die weissliche und nicht polirte Substanz des Bitumens gebildet; die Schatten hingegen durch die polirten und entblössten Stellen des Metallspiegels, doch nur unter der unsichern Bedingung, dass diese Stellen sich in dunkeln Gegenständen *spiegelten*, und dass man sie so legte, dass sie dem Auge nicht durch *Spiegelung* ein etwas lebhaftes Licht zuwerfen konnten. Die Mitteltöne, wenn solche vorhanden waren, konnten durch die Stellen des Firnisses dargestellt werden, welche durch eine unvollkommene Einwirkung matter geworden waren als die unangegriffenen Stellen.

Das pulverisirte Judenpech hat keine vollkommen weisse Farbe; diese ist vielmehr grau. Es konnten daher die Lichter und Schatten der Bilder des Hrn. Niépce nicht sehr grell hervortreten. Um den Effect zu verstärken, dachte der Entdecker darauf, die entblössten Metallflächen nachher zu schwärzen, indem er sie mit einer wässerigen Schwefelkaliumlösung oder mit Jod behandelte; er scheint aber nicht bedacht zu haben, dass diese letztere Substanz, dem Einflusse des Tageslichtes ausgesetzt, fortdauernde Veränderungen erleiden müsste. Ja jedenfalls sieht man, das Hr. Niépce das Jod nicht als *sensitive* Substanz benutzen wollte, dass er sie vielmehr nur als schwärzende Substanz anwenden wollte, und zwar allein nach *der Darstellung der Bilder in der Camera obscura*, nach der Verstärkung, oder besser nach der Entwickelung des Bildes durch das Auflösungsmittel. Was würde in diesem Falle aus den Mitteltönen geworden sein. Unter den vorzüglichsten Unbequemlichkeiten der Methode des Hrn. Niépce muss man den Umstand anführen, dass ein zu starkes Auflösungsmittel den Firniss fast vollständig entfernte, während ein zu schwaches Auflösungsmittel das Bild nicht hinreichend hervortreten liess. Der Erfolg war also niemals ein sicherer.

Hr. Daguerre ersann eine neue Methode, welche man *la méthode Niépce perfectionnée* nannte. Er wandte zuvörderst den Rückstand von der Destillation des Lavendelöles anstatt des Bitumens an, indem dieser Rückstand viel weisser und viel empfindlicher war. Dieser wurde in Alkohol oder Aether gelöst. Die Flüssigkeit wurde sodann in einer sehr dünnen Be-

mischen Schicht auf das Metall gebracht, und hinterliess darauf beim Verdampfen einen gleichförmigen pulverigen Ueberzug von der Art, wie er durch Auftupfen nicht zu erhalten war.

Nachdem die so zubereitete Platte dem Brennpuncte in der *Camera obscura* ausgesetzt worden war, brachte sie Hr. Daguerre horizontal in einiger Entfernung über ein Gefäss, welches ein ätherisches Oel, das wenig erwärmt worden war, enthielt. Die Dämpfe des Oeles liessen die Theilchen des pulverförmigen Ueberzuges, welche eine lebhafte Einwirkung des Lichts erlitten hatten, unangegriffen; sie durchdrangen zum Theil mehr oder weniger die Stellen des Ueberzuges, welche den Mitteltönen entsprachen, vollständig aber die Stellen, welche im Schatten geblieben waren.

Hier zeigte sich das Metall an keiner Stelle der Zeichnung entblöst. Die hellen Stellen waren durch eine Anhäufung einer Menge von weissen und sehr matten Theilchen, die Mitteltöne durch gleichartig condensirte Theilchen, deren Weisse und Mattigkeit der Dampf mehr oder weniger geschwärzt hatte, die Schatten durch eine immer gleiche Menge vollständig durchsichtig gewordener Theilchen dargestellt.

Mehr Glanz, eine grössere Verschiedenheit der Töne, mehr Regelmässigkeit, die Gewissheit eines glücklichen Erfolgs des Verfahrens, diess waren die Vorzüge der durch Hrn. Daguerre modificirten Methode vor der des Hrn. Niépce; unglücklicher Weise war der Rückstand der Destillation des Lavendelöls, obwohl empfindlicher gegen die Einwirkung des Lichtes als das Judenpech, noch immer zu wenig veränderlich, als dass es nicht einer sehr langen Zeit bedurft hätte, um die Bilder darauf zu zeichnen.

Die Art der Veränderung, welche der Rückstand des Lavendelöles durch die Einwirkung des Lichts erleidet, und auf welche Weise die Dämpfe des ätherischen Oeles diese Substanz mehr oder weniger leicht durchdringen, ist uns bis jetzt noch unbekannt. Vielleicht muss man es als eine einfache Austrocknung der kleinen Theilchen betrachten, vielleicht darf man darin nur eine neue Anordnung der kleinsten Molecule annehmen. Beide Hypothesen würden es erklären, dass die Modification

nach und nach schwächer wird und endlich völlig verschwindet, selbst in der tiefsten Finsterniss.

In dem Verfahren, welches durch die öffentliche Anerkennung den Namen der *Daguerrotypie* erhalten hat, ist der Ueberzug der polirten Platten, der Grund des Gemäldes, welcher das Bild aufnimmt, eine *goldgelbe* Lage, mit welcher die Platte sich bedeckt, wenn man sie einige Zeit horizontal, so dass das Silber unten liegt, über ein Gefäss legt, auf dessen Boden sich etwas *Jod* befindet, welches man der Selbstverdunstung überlässt.

Kommt diese Platte aus der *Camera obscura*, *so sieht man darauf durchaus keinen Zug.* Die gelbe Lage des Jodsilbers, welche das Bild aufgenommen hat, scheint in ihrer ganzen Ausdehnung von einer völlig gleichartigen Nuançe zu sein. Bringt man nun diese Platte in ein zweites Gefäss (von Glas oder Blech), auf dessen Boden sich Quecksilber befindet, das man durch eine Spirituslampe ungefähr bis auf 75° C. erwärmt und setzt sie diesen aufsteigenden *Quecksilberdämpfen* aus, so sieht man, wie diese den merkwürdigsten Effect hervorbringen. Das Quecksilber legt sich in Menge an die Theile der Metallplatte an, welche eine *lebhafte Einwirkung des Lichtes* erlitten hatten, lässt die Theile, welche sich im Schatten befanden, völlig unberührt und bedeckt endlich die Stellen, auf welche die Mitteltöne fallen, in grösserer oder geringerer Menge, je nach der Helligkeit dieser Mitteltöne selbst. Mit Hülfe eines schwachen Kerzenlichtes kann der Experimentator Schritt vor Schritt der Entwickelung des Bildes folgen. Er sieht den Quecksilberdampf, wie den allerfeinsten Pinsel, mit der gehörigen Tiefe einen jeden Theil der Platte bedecken.

Ist das Bild der *Camera obscura* auf diese Weise hergestellt, so muss man verhindern, dass das Tageslicht es nicht verändere. Hr. Daguerre erreichte diess, indem er die Platte in eine Auflösung von *unterschwefligsaurem Natron* tauchte und sie nachher mit *heissem destillirtem Wasser* abwusch.

Nach Hrn. Daguerre bildet sich das Bild besser auf einer mit Silber plattirten Kupferplatte als auf einer massiven Silberplatte. Sollte diese Bemerkung eine gegründete Thatsache sein, so würde sie zu beweisen scheinen, dass die Elektricität bei diesem merkwürdigen Phänomen eine Rolle spiele.

Die Platte muss vorher mit Bimsstein abgerieben und dann mit verdünnter Salpetersäure gewaschen werden. Dieser vortheilhafte Einfluss, den die Salpetersäure ausübt, könnte vielleicht, nach der Meinung des Hrn. Pelouze, darauf beruhen, dass dadurch die letzten Kupfertheilchen von der Oberfläche des Silbers entfernt werden. Obgleich die Dicke der gelben Jodsilberlage nach verschiedenen Wägungen des Hrn. Dumas nicht ein Milliontel eines Millimeters übersteigen zu können scheint, so kommt doch sehr viel darauf an, dass diese Lage, um die Schatten- und Lichtabstufungen vollkommen zu machen, vollkommen gleichmässig sei. Hr. Daguerre verhindert, dass sich das Jod mehr an den Rändern als in der Mitte absetze, indem er die Platte auf eine fingerbreite Einfassung von demselben Metalle legt, die man auf die hölzerne Unterlage, auf der das Ganze ruht, mit Nägeln befestigt. Man kann sich noch nicht hinreichend den Grund dieser Erscheinung erklären.

Nicht weniger geheimnissvoll ist folgender Umstand: Will man, dass das Bild den grössten Effect in der gewöhnlichen Stellung der Bilder macht, also in der verticalen, so ist es nothwendig, dass man die Platte unter einen Winkel von 45° den aufsteigenden Quecksilberdämpfen aussetzt. Legt man sie horizontal darüber, so muss man das Bild unter einem Winkel von 45° betrachten, um den grössten Effect desselben wahrzunehmen.

Sucht man das eigenthümliche Verfahren des Hrn. Daguerre zu erklären, so drängt sich unmittelbar die Idee auf, dass das Licht in der *Camera obscura* die Verdampfung des Jods dort bewirkt, wo es die goldgelbe Fläche trifft; dass dort das Metall entblösst wird; dass der Quecksilberdampf auf die entblösste Stelle einwirkt und während der zweiten Operation dort ein weisses und mattes Amalgam erzeugt; dass die Waschung mit unterschwefligsaurem Natron die chemische Wirkung hervorbringt, dass sie das Jod, welches das Licht nicht entfernt hat, fortgenommen hat, und die artistische, dass diese zun entblössten Stellen spiegeln und schwarz erscheinen müssen.

Bei dieser Theorie bleiben indessen die unzähligen und so wunderbar abgestuften Mitteltöne der Zeichnung unerklärt. Eine einzige Thatsache wird übrigens hinreichend beweisen, dass die Sache nicht so einfach ist.

Ueberzieht sich die Platte mit der goldgelben Lage des Jodsilbers, so nimmt sie in keiner bemerkbaren Art an Gewicht zu. Die Vermehrung des Gewichts ist dagegen sehr bemerkbar nach dem Einflusse der Quecksilberdämpfe. Hr. Pelouze hat sich überzeugt, dass nach der Waschung mit unterschwefligsaurem Natron die Platte, ungeachtet des Amalgams auf der Oberfläche, *weniger wiegt als vor dem Beginnen der ganzen Operation.* Das unterschwefligsaure Salz nimmt also Silber mit fort, was auch die chemische Untersuchung der Flüssigkeit nachwies.

Um Rechenschaft von den Lichteffecten der Daguerre'schen Bilder zu geben, scheint es zu genügen, anzunehmen, dass sich die Silberplatte während der Einwirkung der Quecksilberdämpfe mit Amalgamkügelchen bedecke, dass diese Kügelchen auf den Lichtstellen sehr gehäuft seien, sich in den Mitteltönen sehr vermindern und endlich auf den dunkeln Stellen ganz verschwinden. Diese physikalische Conjectur hat sich bestätigt. Hr. Dumas hat mit Hülfe des Mikroskops entdeckt, dass die hellen und schwächer erleuchteten Stellen wirklich durch kleine Kügelchen gebildet werden, deren Durchmesser ihm und dem Hrn. Adolph Brogniart ganz regelmässig $\frac{1}{800}$ eines Millimeters zu sein schien. Weshalb aber ist die Neigung der Platte von 45° nothwendig in dem Augenblicke, wo sich der Quecksilberdampf darauf niederschlägt?

Hält man mit Hrn. Daguerre diese Neigung für unerlässlich, so scheint diess die Mitwirkung krystallinischer Nadeln anzuzeigen, welche in einem vollkommen flüssigen oder halbflüssigen Medium immer in verticaler Richtung entständen, erhärteten und sich gruppirten, und auf diese Weise gegen die Platte eine Neigung erhielten, welche von der Lage abhängt, in die man die Platte selbst bringt.

Man wird vielleicht Tausende von herrlichen Zeichnungen mit den Daguerrotypen ausführen, ehe man die dabei stattfindenden Vorgänge genau erkannt haben wird.

Die schwächsten Lichtstrahlen üben schon einen Einfluss auf den Grund der Platte aus, und der Effect ist so schnell, dass die Schatten nicht Zeit haben, sich bemerkbar zu verändern. Die Resultate sind sicher, wenn man die einfachen angeführten Vorschriften befolgt. Endlich werden die einmal dargestellten Bilder durch jahrelange Einwirkung der Sonnenstrah-

len weder in ihrer Reinheit, noch in ihrem Glanze, noch in ihrer Harmonie gestört.

Ein jeder, der die Bilder gesehen, wird daran denken, welchen unendlichen Nutzen man aus diesem Verfahren während der ägyptischen Expedition gezogen haben würde; ein jeder wird sich von der Idee überrascht fühlen, wenn im Jahre 1798 die Photographie bekannt gewesen wäre, wie man heute die treuen Abbilder der ägyptischen Embleme besitzen würde, deren die gelehrte Welt durch die Habsucht der Araber, den Vandalismus gewisser Reisenden für immer beraubt ist.

Um die Millionen und aber Millionen von Hieroglyphen zu copiren, welche selbst das Aeussere der grossen Monumente in Theben, Memphis, Karnak bedecken, würden Legionen von Zeichnern 20 und mehrere Jahre brauchen. Mit dem Daguerrotyp kann ein einzelner Mensch in kurzer Zeit diese ungeheure Arbeit vollenden. — —

Es fragt sich, ob die Kunst selbst von diesem Verfahren einen Nutzen zu erwarten hat? Hr. Paul Delaroche wird diese Frage beantworten. Dieser berühmte Maler sagt unter Anderm darüber: „Das Verfahren des Hrn. Daguerre ruft einen sehr wesentlichen Fortschritt in der Vervollkommnung gewisser wesentlicher Erfordernisse der Kunst hervor und wird selbst für die geschicktesten Maler Gegenstand der höchsten Aufmerksamkeit werden. — — Der Maler wird in diesem Verfahren ein Mittel besitzen, um Sammlungen von Studien zu machen, welche er sonst nur in langer Zeit, mit grosser Mühe und weniger vollkommen sich würde verschaffen können, wie gross auch immer sein Talent sein möchte.“ — Nachdem er mit schlagenden Gründen die Besorgnisse derer widerlegt hat, welche sich einbildeten, die Photographie würde den Künstlern und namentlich den Kupferstechern schaden, schliesst Hr. Delaroche mit den Worten: „Mit einem Worte, die bewunderungswürdige Entdeckung des Hrn. Daguerre ist ein unendlicher Dienst, den er der Kunst geleistet hat.“ — —

Wir wollen jetzt die Frage betrachten, ob das Daguerre'sche Verfahren geeignet sei, allgemeine Anwendung zu finden. — — Es würde ohne Zweifel für den Reisenden einen bedeutenden Vorzug besitzen, wenn er sich statt der Metallplatten des Papiers bedienen könnte. Hr. Daguerre richtete

in der That zuerst seine Aufmerksamkeit auf Papier, welches mit Chlorsilber oder salpetersaurem Silberoxyd getränkt worden war; aber die geringere Empfindlichkeit, das Zusammenfliessen der Bilder, die Unsicherheit des Resultates, der Umstand, dass die hellen Gegenstände auf dem Papiere schwarz und die dunkeln hell erschienen, mussten einen so geschickten Künstler entmuthigen. — Der Preis der Metallplatten des Hrn. Daguerre, nämlich 3—4 Franken (ungefähr 1 Thlr.), scheint freilich ein wenig hoch; doch kann man dieselbe Platte, nach Vertilgung des Bildes, sehr oft wieder brauchen. Das Verfahren ist an und für sich so einfach, dass es ein jeder, der auch durchaus nicht zeichnen kann und sonst wenig manuelle Geschicklichkeit besitzt, doch ausführen kann, und zwar eben so gut wie Hr. Daguerre selbst. 10—12 Minuten sind in düstern Wintertagen kaum nöthig, um die Ansicht eines Monuments, eines Stadttheils, einer Gegend aufzunehmen. Im Sommer, bei schönem Sonnenschein, kann die Zeit auf die Hälfte verkürzt werden, und in südlichen Gegenden werden ohne Zweifel 2—3 Minuten vollkommen hinreichen; d. h., diess ist immer nur die Zeit, welche die Platte in der *Camera obscura* liegen muss. Die übrigen Operationen werden ½ oder ¾ Stunde erfordern, und die Personen, welche glauben, auf dem Postwagen jede schöne Gegend damit aufnehmen zu können, sind sehr im Irrthume.

Wie denn aber auch eine jede Sache ihre Mängel hat, so finden wir auch hier deren, und namentlich in der ungemeinen Zartheit der Bilder, welche durch Reiben, Betupfen, Pressen, Rollen u. s. w. unwiderruflich zerstört werden würden; es wird jedoch auch keinem Menschen einfallen, ein Spitzenband zu zerren und einen Schmetterlingsflügel zu bürsten. Indessen schien mir dieser Umstand ein ernsthaftes Hinderniss für die Verbreitung des Daguerrotyps zu sein. Schon während der Verhandlungen in der Kammer über diesen Gegenstand drang ich darauf mit Ungestüm, zu versuchen, wie die Wirkung eines Firnisses auf die Zeichnungen sein möchte. Hr. Daguerre war wenig geneigt, etwas aufzunehmen, was der artistischen Schönheit seiner Bilder, wenn auch nur im Geringsten, nachtheilig sein könnte. Ich wandte mich daher an Hrn. Dumas. Dieser berühmte Chemiker fand, dass die Bilder gefirnisst wer-

den könnten. Es genügt, die Platten in eine siedende Auflösung eines Theiles Dextrins in *fünf* Theilen Wasser zu tauchen. — Hr. Dumas fand übrigens, dass der Firniss der Harmonie des Bildes keinen wesentlichen Eintrag thut.

Die Daguerre'sche Platte ist viel empfindlicher gegen die Wirkung des Lichts als alle andern bisher bekannten Substanzen. Niemals konnten die Strahlen des Mondes, wir wollen nicht einmal in ihrem natürlichen Zustande sagen, sondern concentrirt, im Brennpuncte der grössten Linse, im Brennpuncte des grössten Hohlspiegels einen bemerkbaren physikalischen Eindruck hervorrufen. Die Daguerre'schen Platten indessen bleichen sich unter dem Einflusse dieser Strahlen und der spätern Behandlung so sehr, dass wir hoffen dürfen, photographische Karten von unserm Trabanten zu erhalten und dadurch in wenig Minuten eine Arbeit auszuführen, welche bisher zu den schwierigsten Arbeiten der Astronomie gehörte.

Ein wichtiger Zweig in den Wissenschaften der Beobachtung und der Berechnung, die Photometrie, hat bis jetzt nur wenige Fortschritte gemacht. Der Physiker kann wohl die verhältnissmässigen Intensitäten zweier benachbarten Lichter vergleichen, die er zu derselben Zeit beobachten kann; man hat aber nur sehr unvollkommene Mittel, wenn die Bedingung der Gleichzeitigkeit nicht vorhanden ist. Die künstlichen Vergleichungslichter, zu denen der Beobachter dann seine Zuflucht nehmen muss, sind selten von der erforderlichen Dauer und Gleichförmigkeit; selten, und namentlich wenn es sich um Sternenlicht handelt, haben unsere künstlichen Lichter die erforderliche Weisse. Daher rühren die grossen Verschiedenheiten in den Angaben der geschicktesten Beobachter über das Verhältniss der Helligkeit der Sonne, des Mondes und der Sterne. — Wir stehen keinen Augenblick an, es auszusprechen, dass die Entdeckung des Hrn. Daguerre die Fortschritte in dieser Wissenschaft, welche dem menschlichen Geiste am meisten Ehre macht, beschleunigen wird. — Man wird im Stande sein, die absolute Helligkeit der Sterne beobachten zu können. — Die Astronomie wird die grössten Vortheile aus dieser Entdeckung zu ziehen im Stande sein *).

*) Hr. Arago führt die Anwendung des Daguerrotyps in diesen physikalischen Wissenschaften sehr weitläufig aus. Wir verweisen

Bei dem Mikroskope wird in gleicher Ausdehnung der Daguerrotyp seine Anwendung finden, und durch einen merkwürdigen Umstand auch in der Meteorologie. Hr. Daguerre hat nämlich bemerkt, dass die Morgen- und Abendstunden, welche gleich weit von dem Mittage entfernt sind, in denen also die Sonne auch gleich hoch über dem Horizonte steht, dennoch nicht gleich günstig für die Anfertigung der Lichtbilder sind. So bildet sich in allen Jahreszeiten bei fast völlig gleichscheinenden Bedingungen in der Atmosphäre ein besseres Bild um 7 Uhr Morgens als um 5 Uhr Nachmittags, um 8 Uhr Morgens als um 4 Uhr Nachmittags, um 9 Uhr Morgens als um 3 Uhr Nachmittags. Ist diese Thatsache völlig festgestellt, so giebt es für den Meteorologen eine Beobachtung mehr über das Barometer, Thermometer u. s. w. Dieser Umstand muss freilich auch eine Schwierigkeit in der Anwendung des Daguerrotyps als photometrisches Mittel hervorrufen.

Eine andere Schwierigkeit bietet sich dar, wenn man ihn zum Portraitiren anwenden will. Es werden 2 augenscheinlich unvereinbare Bedingungen dazu erfordert. Damit das Bild gelinge, ist es nöthig, dass die Person 4—5 Minuten völlig unbeweglich bleibe und zugleich im *vollem Sonnenlichte* sich befinde; diess wird bei jeder Person ein fortwährendes Blinzeln hervorrufen, sie würde Grimassen machen und das Ansehen würde gänzlich verändert werden.

Glücklicher Weise hat Hr. Daguerre bemerkt, dass das Jodsilber durch die Strahlen, welche durch gewisse blaue Gläser gehen, fast dieselben photogenischen Veränderungen erleidet, als wenn der Lichteffect total ist. Man braucht also nur zwischen die Person, welche sitzt, und die Sonne ein solches blaues Glas zu bringen, um in fast eben so schneller Zeit, als ob das Glas nicht da wäre, ein gutes Portrait zu erhalten.

Die Erfindung des Hrn. Daguerre nimmt also unser Interesse in vierfacher Weise in Anspruch, von der Seite der Neuheit, der artistischen Wichtigkeit, der schnellen Ausführung und der wissenschaftlichen Hülfsquelle. — —

Man hat gefragt, ob es nicht möglich sein möchte, anstatt

den Leser, welcher sich damit näher bekannt machen will, auf das Original, da die wörtliche Uebersetzung hier zu weit abführen würde.
(D. Red.)

der blossen Schattirungen *fertige* Bilder zu erhalten? Diess Problem wird gelöst sein, wenn man eine Substanz entdecken wird, welche durch die rothen Strahlen roth, durch die blauen blau, die gelben gelb u. s. w. gefärbt wird. Niépce deutete schon Wirkungen der Art an; Seeberg gleichzeitig bemerkte *rothe* und *violette* Färbung des Chlorsilbers, und Sir John Herschel's Papier, welches nach und nach alle prismatischen Farben, bis auf das Roth, annimmt, deutet gleichfalls auf die Möglichkeit der Realisirung dieses Wunsches hin.

Hr. Daguerre selbst hat bei seinen ersten Versuchen über die Phosphorescenz ein Pulver entdeckt, welches dieselben Farben ausstrahlte, von denen es beschienen worden war. Vielleicht wird es möglich sein, diess durch Mischen mit einem Harze zu photogenischen Zwecken zu benutzen.

---

Bei Gelegenheit des erwähnten Firnisses aus Dextrin macht Hr. Baron v. Silvestre die Bemerkung, dass er sich dieses Mittels schon seit sehr langer Zeit auch als Firniss bei Oelgemälden, Aquarellen, Lithographien, Bleistiftzeichnungen bediene. Man kann das Dextrin auch als Mundleim anwenden. 2 Theile Dextrin auf 6 Th. Wasser geben einen guten Firniss, gleiche Theile einen guten Leim; zum Firniss setzte er noch 1 Th. Alkohol, zum Leime ½ Th. hinzu. Vor der Anwendung des Firnisses muss dieser erst immer filtrirt werden. Hr. Silvestre hat sein Verfahren in dem *Bulletin de la Société d'encouragement pour l'Industrie nationale, 2. Août 1837* beschrieben (*Compt. rend. ibid. p. 291*).

---

Von den unzähligen Reclamationen für die Daguerre'sche Erfindung, die bis jetzt schon gekommen sind und später noch kommen werden, erwähnen wir hier nur eine, deren Werth man nicht so leicht entscheiden kann, wie den der übrigen, z. B. der Talbot'schen u. s. w., von dessen Bildern Sir J. Herschel sagt, dass sie sich zu den Daguerre'schen „wie Kinderspiele zu Meisterwerken" verhielten. In einem vor Kurzem der Pariser Akademie zugegangenen Schreiben wird gesagt, dass im Jahre 1686 durch Marco Antonio Cellio eine neue Methode aufgefunden worden sei, mittelst des Sonnenlichts Zeich-

nungen zu entwerfen, ohne selbst zeichnen zu können. Hr. Libri hat sich eine Abschrift des Aufsatzes von Cellio verschafft, welcher sich in der Bibliothek des Vaticans befindet, und gefunden, dass darin nur ein Verfahren beschrieben ist, die Bilder der *Camera obscura* mit der Hand nachzuzeichnen, dass also das Verfahren von Cellio und Daguerre in Nichts übereinkommt (*Compt. rend. ibid. p. 289*).

---

## XXXII.

## *Ueber die chemischen Eigenschaften der Balsame.*

Von

EDMUND FREMY.

(*Ann. de Chim. et de Phys. T. LXX, p. 180.*)

Die verschiedenen über die Balsame erschienenen Abhandlungen haben bis jetzt zum Zweck gehabt, deren Ursprung, die Anzahl der in ihnen enthaltenen unmittelbaren Stoffe und die Mittel, sie von einander abzuscheiden, kennen zu lehren. Im Allgemeinen aber hat man sich wenig mit dem chemischen Studium dieser Körper von so zusammengesetzter Natur befasst.

Es ist bekannt, dass die Balsame im Allgemeinen durch ihren Gehalt an Benzoësäure charakterisirt sind. Um zu zeigen, wie unvollständig unsere Kenntnisse von den Balsamen sind, will ich voraus bemerken, dass der Perubalsam und der Tolubalsam, in denen man Benzoësäure zu finden geglaubt hatte, keine enthalten. Ich glaube übrigens, dass die Thatsachen, welche ich anführen will, hinreichend die Stelle angeben werden, welche die Balsame in der Reihe der organischen Verbindungen einnehmen müssen.

Ein Balsam ist im Allgemeinen ein Gemenge von mehreren Körpern. Betrachtet man die von Guibourt bekannt gemachten Analysen, so sieht man, dass man in den Balsamen Benzoësäure, ein flüchtiges Oel und Harze von veränderlicher Consistenz findet. Aber die Balsame sind keine constanten Körper. Ihre Eigenschaften ändern sich von Tage zu Tage, sie werden allmählig dick und einige werden zuletzt ganz fest. Ohne Zweifel sind diess Modificationen, deren Untersuchung von

ichtigkeit ist. Ich habe mich bemüht, zu finden, unter wel-
en Einflüssen sich die in den Balsamen enthaltene Säure bilde,
elches der Körper sei, der sie erzeugt, und wie sich das
arz bilde, welches man fast in allen Balsamen findet.

Um die Modificationen der Balsame zu studiren und zu
erfolgen, musste ich einen noch möglichst unveränderten auf-
ichen. Indem ich annahm, dass zwischen der Zusammenset-
ung des Perubalsams und der der andern Balsame eine gewisse
nalogie stattfinde, liess der flüssige Zustand dieses Körpers
ich hoffen, dass das Studium seiner Reactionen einiges Licht
f die Bildung der Balsame werfen würde.

Ich untersuchte daher zuerst den flüssigen Perubalsam.

Ehe ich auf die chemische Untersuchung des Perubalsams
ngehe, muss ich hier eine Thatsache anführen, welche aus
n in dieser Abhandlung angeführten Versuchen hervorgeht,
ss nämlich die Balsame in 2 ganz von einander verschiedene
lassen getheilt werden müssen. In die erste gehören die, wel-
e, wie die Benzoë, ein Harz und Benzoësäure enthalten, und in
e zweite die, welche, wie der Perubalsam und Tolubalsam,
enfalls ein Harz, aber keine Benzoësäure, wohl aber Zimmt-
ure enthalten.

Es darf uns nicht überraschen, wenn man bis jetzt ge-
aubt hat, dass der Perubalsam und Tolubalsam Benzoësäure
thalten; denn bekanntlich zeigt die Zimmtsäure die grösste
nalogie mit der Benzoësäure. Ihre Analyse indessen gestattet
cht, sie mit einander zu verwechseln. Uebrigens hatte schon
onastre in gewissen Balsamen die Präexistenz einer Säure
gekündigt, die keine Benzoësäure wäre.

Ich will zuerst die Balsame mit Zimmtsäure und zwar
nächst den Perubalsam abhandeln.

*Perubalsam.*

Es kommen im Handel 2 Arten von Perubalsam vor, eine
ssige und eine feste. Ich will zuerst von dem flüssigen Balsam
rechen, weil der feste nur eine Umwandlung desselben ist, und
später auf den festen zurückkommen.

Der schwarze Perubalsam ist ein sehr zusammengesetzter
örper. Ich musste mich vor Allem mit seiner Reinigung be-

schäftigen. Ich versuchte viele Verfahrungsarten und blieb nach zahlreichen Versuchen bei folgender stehen.

Der Perubalsam enthält Zimmtsäure, ein oder mehrere Harze und eine ölige Substanz.

Ich löste zuerst den flüssigen Balsam in Alkohol von 63° auf und behandelte nachher die Flüssigkeit mit einer weingeistigen Kaliauflösung. Das zimmtsaure Kali, welches sich in diesem Falle bildet, bleibt in Alkohol aufgelöst. Die in Alkohol unlösliche Verbindung von Harz und Kali fällt nieder. Die weingeistige Flüssigkeit ist alsdann eine Auflösung von Peruöl und zimmtsaurem Kali. Behandelt man dieselbe mit Wasser, so fällt blos die ölige Substanz nieder, denn das zimmtsaure Kali ist im Wasser löslich.

Ich betrachte dieses Oel nicht als völlig rein, es hält noch Spuren von Harz zurück, welche ihm das Kali nicht entzogen hat. Man muss es in frisch rectificirtem Steinöl auflösen, welches nur das Oel aufnimmt und das Harz fällt. Dampft man alsdann die Flüssigkeit ab, so kann sich das Steinöl leicht verflüchtigen, da das Peruöl bei der Temperatur nicht flüchtig ist, bei welcher das Steinöl abdestillirt. Endlich muss man das Oel mehrere Tage unter der Luftpumpe lassen. Ich habe oft versucht, den Perubalsam unmittelbar mit Steinöl zu behandeln, aber die erhaltene Substanz war weniger rein. Das so weit gereinigte Oel darf noch nicht als rein betrachtet werden, und gerade von jetzt an wird die Reinigung wirklich schwierig. In der That hält dieses Oel immer eine krystallinische Substanz aufgelöst, deren Menge bei den verschiedenen Balsamen verschieden ist und die ihm nur schwierig entzogen werden kann.

Dieser Körper ist nämlich löslich in allen den Flüssigkeiten, welche die ölige Substanz auflösen, und kann durch kein Reagens abgeschieden werden. Ich konnte ihn nur dadurch entfernen, dass ich das Oel zuerst einer Temperatur von einigen Graden unter Null unterwarf und dass ich auch eine ungleiche Auflöslichkeit dieser beiden Körper in Alkohol benutzte. Verdünnter Alkohol löst vorzüglich die ölige Substanz auf und lässt den krystallisirbaren Körper zurück. Aber die Chemiker, welche sich mit ähnlichen Reinigungen beschäftigt haben, kennen die Schwierigkeiten einer solchen Scheidungsmethode.

Ich halte diese Reinigung für noch weit schwieriger

als die des Oleins, weil die krystallinische Substanz der Balsame bei einer niedrigeren Temperatur schmelzbar ist als das Stearin, und folglich mehr Neigung als dieses hat, in dem flüssigen Theile aufgelöst zu bleiben.

Immer aber war die flüssige Substanz, mit der ich meine Versuche angestellt hatte, mehrere Male mit Alkohol gereinigt und mehrere Tage lang einem Frostgemenge ausgesetzt worden.

Ich wollte diesem Körper einen Namen geben, welcher an einige seiner Eigenschaften erinnerte, und nannte ihn *Cinnameïn.*

## *Cinnameïn.*

Das Cinnameïn ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, etwas gefärbt, fast geruchlos. Sein Geschmack ist scharf, es ist in Wasser kaum löslich, in Aether und Alkohol löslich. Indessen wird es von verdünntem Alkohol nicht in allen Verhältnissen aufgenommen. Es macht Flecken auf dem Papiere wie ein fettes Oel, verflüchtigt sich bei einer sehr hohen Temperatur, erleidet aber alsdann, wie die fetten Körper, eine theilweise Zersetzung. Es ist schwerer als Wasser, ist brennbar und brennt mit einer russigen Flamme.

Seine Analyse gab folgende Resultate:

| | I. | II. | III. | IV. | V. |
|---|---|---|---|---|---|
| Substanz | 0,339 | 0,222 | 0,236 | 0,218 | 0,228 |
| Wasser | 0,187 | 0,130 | 0,135 | 0,122 | 0,128 |
| Kohlensäure | 0,983 | 0,636 | 0,679 | 0,612 | 0,649. |

Diess giebt für seine Zusammensetzung in 100 Th.:

| | I. | II. | III. | IV. | V. | At. | Theorie. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| C | 78,70 | 79,2 | 79,5 | 78,88 | 78,7 | 54 | 78,60 |
| H | 6,10 | 6,5 | 6,3 | 6,20 | 6,2 | 52 | 6,17 |
| O | 15,20 | 14,3 | 14,2 | 14,92 | 15,1 | 8 | 15,23 |
| | 100,00 | 100,0 | 100,0 | 100,00 | 100,0 | | 100,00. |

Ich habe vorher erwähnt, dass das Cinnameïn bei seiner Destillation eine Veränderung erleidet. Um mich mit Bestimmtheit davon zu überzeugen, unterwarf ich eine gewisse Menge Cinnameïn, das ich vorher analysirt hatte, der Destillation. Ich erkannte sehr bald, dass sich eine kleine Menge theerartiger Producte bildet, welche immer die Zersetzung der organischen Stoffe durch Hitze begleiten. Ich fractionirte überdiess die destillirten Producte und ich konnte mich alsdann durch die Analyse überzeugen, dass sie nicht dieselbe Zusammensetzung zeig-

ten, wie diess hätte geschehen müssen, wenn die Substanz keine Zersetzung erlitten hätte. Man könnte indessen annehmen, dass durch die Destillation 2 Körper von verschiedener Zusammensetzung, die in dem Cinnameïn präexistiren, abgeschieden worden wären. Ich habe mich aber durch directe Versuche überzeugt, dass der Unterschied, welchen ich in der Zusammensetzung fand, von der Anwesenheit eines eigenthümlichen Körpers herrührt, welcher sich bei der Destillation bildet. Uebrigens bemerkte ich, dass dabei eine grosse Menge von unverändertem Cinnameïn überging.

Ich will hier die mit den auf einander folgenden Producten der Destillation von ganz reinem Cinnameïn angestellten Analysen anführen.

| | 1. Product. | 2. Product. | 3. Product. |
|---|---|---|---|
| Substanz | 0,234 | 0,234 | 0,218 |
| Wasser | 0,153 | 0,146 | 0,140 |
| Kohlensäure | 0,639 | 0,659 | 0,6055. |

In 100 Theilen:

| | I. | II. | III. |
|---|---|---|---|
| C | 75,5 | 77,87 | 81,40 |
| H | 7,3 | 6,92 | 7,12 |
| O | 17,2 | 15,21 | 11,47 |
| | 100,0 | 100,00 | 100,00. |

Aus diesen Analysen ersieht man daher, dass das Cinnameïn eine theilweise Veränderung bei seiner Destillation erleidet. Man wird sich darüber nicht wundern, denn ich habe bereits erwähnt, dass es, um zum Sieden zu kommen, einer hohen Temperatur bedarf, welche 350° geschätzt werden kann.

Die Wirkung des Kali's auf das Cinnameïn ist sehr merkwürdig und verdient eine genauere Untersuchung, da meine Versuche mich glauben lassen, dass mehrere Körper unter demselben Einflusse ähnliche Reactionen zeigen können.

Das Kali zersetzt das Cinnameïn entweder mit oder ohne Wasserstoffentwickelung. Diess ist ein sehr wichtiger Umstand, weil er nothwendig auf die Natur der Producte Einfluss haben muss.

Die Wasserstoffentwickelung hängt von der Concentration des Kali's und vorzüglich von der Temperatur ab, bei welcher die Zersetzung erfolgt.

Bringt man das Cinnameïn mit einer sehr concentrirten

Kaliauflösung zusammen, so nimmt es sogleich ein anderes Aussehen an, wird dick und allmählig fest. Die Reaction erfolgt in diesem Falle ohne Gasentwickelung und ohne Absorption von Sauerstoff. Um eine vollständige Zersetzung zu erhalten, muss man die beiden Körper vierundzwanzig Stunden zusammen lassen. Wenn man dann die Masse mit Wasser behandelt, so löst sich der grösste Theil auf und man sieht eine ölige Substanz auf der Flüssigkeit schwimmen. Der Theil, welcher sich im Wasser aufgelöst hat, ist ein Kalisalz, welches mit einer Säure, z. B. Schwefelsäure, behandelt eine Säure fallen lässt, die in Wasser wenig, dagegen in Alkohol sehr löslich ist und darin zu grossen Prismen erstarren kann.

Diese Säure ist nichts andres als Zimmtsäure, welche von Dumas und Peligot in dem der Luft ausgesetzten Zimmtöl entdeckt wurde.

Da ich mir sehr leicht grosse Mengen dieser Säure verschaffen konnte, so unterwarf ich sie zahlreichen Versuchen und kam dabei ganz zu denselben Resultaten, wie Dumas und Peligot. Ich werde jedoch hier meine Analysen anführen:

| | I. | II. |
|---|---|---|
| Substanz | 0,2105 | 0,2085 |
| Wasser | 0,1040 | 0,110 |
| Kohlensäure | 0,558 | 0,557 |

In hundert Theilen:

| | I. | II. | Atome. | Theorie. |
|---|---|---|---|---|
| C | 73,30 | 73,5 | 18 | 73,4 |
| H | 5,48 | 5,8 | 16 | 5,3 |
| O | 21,22 | 20,4 | 4 | 21,3 |
| | 100,00 | 100,0 | | 100,0. |

Um die Zusammensetzung dieser Säure in den Salzen zu erhalten, bereitete ich ein krystallisirtes zimmtsaures Kali und fällte es durch salpetersaures Silberoxyd.

Dieses zimmtsaure Salz wurde bei 120° getrocknet und dann analysirt:

0,3445 Gr. zimmtsaures Salz liessen 0,1465 Silber.

Dieses Salz enthält daher:

45,6 Silberoxyd
45,4 Zimmtsäure
100,0.

Endlich gab die Analyse vermittelst Kupferoxydes f
gende Resultate:

| | |
|---|---|
| Silbersalz | 0,519 |
| Wasser | 0,137 |
| Kohlensäure | 0,796 |

In hundert Theilen:

| | | Atome. | Theorie. |
|---|---|---|---|
| C | 78,04 | 18 | 78,0 |
| H | 5,30 | 14 | 4,9 |
| O | 16,66 | 3 | 17,1 |
| | 100,00 | | 100,0. |

Da ich bemerkt hatte, dass die vollkommen weisse
gehörig krystallisirte Zimmtsäure eine Spur von einer riech
den öligen Substanz erzeugte, wenn man sie der Destilla
unterwarf, so wollte ich mich überzeugen, ob sie in die
Falle keine Veränderungen erleide. Ich destillirte daher e
gewisse Menge derselben, welche ich nachher in Alkohol k
stallisiren liess und darauf analysirte, nachdem ich sie zu
geschmolzen hatte.

Folgendes ist das Resultat ihrer Analyse:

| | |
|---|---|
| Substanz | 0,284 |
| Wasser | 0,146 |
| Kohlensäure | 0,752 |

In hundert Theilen:

| | | Atome. | Theorie. |
|---|---|---|---|
| C | 73,2 | 18 | 73,4 |
| H | 5,7 | 16 | 5,3 |
| O | 21,1 | 4 | 21,3 |
| | 100,0 | | 100,0. |

Die Zimmtsäure ist daher flüchtig ohne eine Modificat
zu erleiden.

Man ersieht aus den so eben angeführten Versuchen u
Analysen, dass das Cinnameïn sich unter dem Einflusse d
Kali's in zimmtsaures Kali umwandelt. Ich habe oben ang
führt, dass sich ausserdem eine ölige Substanz erzeuge, die m
ziemlich leicht erhalten kann wegen ihrer geringen Auflöslic
keit in Wasser. Ich habe dieser Substanz den Namen *Pe*
*vin* gegeben. Sie ist bei einer weit niedrigern Temperat
als das Cinnameïn, flüchtig. Sie wurde durch die gewöh

hen Mittel gereinigt und analysirt. Ihre Analyse gab fol-
nde Zahlen:

| | |
|---|---|
| Substanz | 0,248 |
| Wasser | 0,208 |
| Kohlensäure | 0,714. |

In hundert Theilen:

| | | Atome. | Theorie. |
|---|---|---|---|
| C | 79,6 | 18 | 79,9 |
| H | 9,3 | 24 | 8,7 |
| O | 11,1 | 2 | 11,4 |
| | 100,0 | | 100,0. |

Das Peruvin ist leichter als Wasser, löst sich darin in ge-
ger Menge auf, ist in Alkohol und Aether löslich, hat einen
mlich angenehmen Geruch. Die Salpetersäure greift es leicht
, wobei es ein wenig Benzoylwasserstoff bildet.

Ich konnte mir bis jetzt nur eine geringe Menge von die-
Substanz verschaffen und folglich nur einige ihrer Eigen-
aften untersuchen.

Ich habe mich überzeugt, dass das Peruvin in dem Peru-
lsam nicht präexistirt; denn es ist unmöglich, die geringste
enge davon durch directe Destillation des Balsams zu er-
lten. Es ist gewiss, dass dieser Körper nur unter dem Ein-
sse des Kali's sich bildet.

Man sieht also bei Betrachtung der Zersetzung, welche
s Cinnameïn durch Kali erleidet, dass es sich in diesem
lle in zimmtsaures Kali und in Peruvin umwandelt.

Um auf die Zusammensetzung zurückzukommen, die ich
m Cinnameïn beigelegt habe, so habe ich sie bekannt-
h durch die Formel $C_{54}\ H_{52}\ O_8$ dargestellt, welche in
$_{6}\ H_{28}\ O_6 + C_{18}\ H_{24}\ O_2$, d. h. in zwei Atome Zimmtsäure
d 1 Atom Peruvin zersetzt werden kann.

Ich bedaure sehr, dass Schwierigkeiten bei der Operation
ch hinderten, die Formel einer Controle zu unterwerfen,
lche ich so eben durch einen directen Versuch gegeben
be, d. h. mich davon zu überzeugen, ob sich die Körper
rklich in dem von der Formel angegebenen Verhältnisse er-
igen.

Man sieht wenigstens, dass die Zusammensetzung des

Cinnameïns vollkommen Rechenschaft giebt von der Art Zersetzung, welche es in diesem Falle erleidet.

Wenn man sich der Eigenschaften des Cinnameïns innert, durch die es sich den fetten Körpern nähert, wenn die Reactionen erwägt, die es unter dem Einflusse des K erleidet, wenn man endlich seine Zusammensetzung betrac so wird man geneigt, es mit einem fetten Körper zu verg chen, und wenn man in der Wirkung des Kali's auf das nicht eine wirkliche Verseifung erkennen will, so muss wenigstens gestehen, dass zwischen diesen Zersetzungen unverkennbare Analogie besteht.

Bei der Wirkung des Kali's auf das Cinnameïn erwä ich, dass man eine Entwickelung von Wasserstoff erh könnte, und ich habe bemerkt, dass diess immer der Fall wenn das Cinnameïn mit einer sehr concentrirten Kaliauflö erhitzt, oder noch besser, wenn es mit Stücken geschmo nen Kalihydrates behandelt wird.

Ich musste zuerst wissen, ob in diesem Falle sich e falls zimmtsaures Kali erzeuge.

Ich unterwarf die aus dem Kalisalze gefällte, gerei Säure der Analyse:

| | |
|---|---|
| Substanz | 0,2515 |
| Wasser | 0,128 |
| Kohlensäure | 0,666. |

In hundert Theilen:

| | | Theorie. |
|---|---|---|
| C | 73,6 | 73,4 |
| H | 5,6 | 5,3 |
| O | 20,8 | 21,3 |
| | 100,0 | 100,0. |

Man sieht daraus, dass sich auch in diesem Falle Zin säure bildet.

Ich habe aber bemerkt, dass sich alsdann nur sehr ringe Mengen von Peruvin erzeugten.

Es leuchtet daher ein, dass der Wasserstoff sich auf sten dieser Substanz bildet. Bekanntlich wurde das Per durch die Formel $C_{18}\,H_{24}\,O_2$ dargestellt. Bringt man di Körper mit Kalihydrat zusammen, so begreift man völlig, sich ein Atom zimmtsaures Kali bilden kann, und es entwic

ch alsdann 12 Atome Wasserstoff. Diess wird durch folgende ormel angezeigt:

$$C_{18} H_{24} O_2 + KO, H_2 O = C_{18} O_{14} O_{31} KO + H_{12}.$$

Es ist einleuchtend, dass die Reaction nicht so rein erlgt, als diese Formel angiebt, weil, wie erwähnt, immer ein enig Peruvin gebildet wird. Ich wollte blos zeigen, wie die Wasserstoffentwickelung erfolgen könnte und welchen Einfluss tztere auf die Menge des erzeugten Peruvins äussern müsste.

Durch die angegebene Formel soll nicht gesagt werden, ass das Peruvin in dem Cinnameïn präexistire. Diese Erärung würde nicht mit den von mir beobachteten Thatsachen bereinstimmen. Denn ich habe bemerkt, dass das Peruvin, wenn i einmal gebildet, sich nicht mehr durch Kali zersetzen lässt. h wollte blos begreiflich machen, wie die Elemente des Peivins sich unter dem Einflusse des Kali's in zimmtsaures ali unter Wasserstoffentwicklung umwandeln können.

Nachdem ich die Wirkung des Kali's auf das Cinnameïn ntersucht hatte, musste ich die Einwirkung des Chlors darauf udiren.

Lässt man einen Strom Chlorgas über Cinnameïn streichen, ) absorbirt dieses das Gas langsam. Um die Absorption zu eschleunigen, muss man etwas Wärme anwenden. Das Cinameïn färbt sich, wird nachher dick und giebt endlich bei er Destillation eine sehr dünne Flüssigkeit von einem durchringenden, charakteristischen Geruche. Dieser Körper ist ichts Anderes als Chlorbenzoyl. Ich wollte es nicht analysien, weil es mir nicht gelang, es von einer öligen Substanz zu efreien, die es mit Hartnäckigkeit zurückhielt. Die Unterachung seiner Reactionen aber liess keinen Zweifel hinsichtch seiner Zusammensetzung übrig. Wirklich zersetzt es ich sogleich, wenn man es mit Wasser zusammenbringt und rzeugt Chlorwasserstoffsäure und schöne Krystalle von Benoësäure.

Ich reinigte diese durch mehrmaliges Umkrystallisiren nd analysirte sie:

| | |
|---|---|
| Substanz | 0,260 |
| Wasser | 0,118 |
| Kohlensäure | 0,647. |

In hundert Theilen:

| | | Atome. | Theorie. |
|---|---|---|---|
| C | 68,7 | 14 | 69,25 |
| H | 5,0 | 12 | 4,86 |
| O | 26,3 | 4 | 25,89 |
| | 100,0 | | 100,00. |

Es ist also klar, dass sich bei der Reaction des Chl
auf das Cinnameïn Chlorbenzoyl bildet. Ich muss hier no
erwähnen, dass ich dieses Resultat nicht erwartet hatte. De
da ich sah, mit welcher Leichtigkeit sich das Cinnameïn
Zimmtsäure umwandle, so dachte ich in diesem Falle Chl
cinnamyl und nicht Chlorbenzoyl zu erhalten. Uebrigens gi
das Cinnameïn mit dem Chlor keine so einfache Reaction
der Benzoylwasserstoff. Das Chlorbenzoyl, dessen Bildung
erwähnt habe, ist eins der Producte der Reaction, aber ni
das einzige. Ich habe von diesem nur gesprochen, weil i
die andern nicht sehr bestimmt zu sein schienen.

Schwefelsäure wirkt selbst in der Kälte auf das Cin
meïn und wandelt es in eine harzige Substanz um, die m
durch Kochen in Wasser leicht reinigen kann. Diese Su
stanz würde nichts Merkwürdiges enthalten, wenn sie ni
Eigenschaften zeigte, welche sie mit dem in den Balsam
vorkommenden Harze zu vergleichen gestatten. Uebrigens f
det zwischen ihrer Zusammensetzung und der des Cinname
ein sehr einfaches Verhältniss statt.

| | |
|---|---|
| Substanz | 0,250 |
| Wasser | 0,147 |
| Kohlensäure | 0,649. |

In hundert Theilen:

| | | Atome. | Theorie. |
|---|---|---|---|
| C | 71,9 | 54 | 72,4 |
| H | 6,5 | 60 | 6,5 |
| O | 21,6 | 12 | 21,1 |
| | 100,0 | | 100,0. |

Man sieht, dass die Schwefelsäure, indem sie das Cin
meïn in Harz umwandelt, die Aufnahme von Wasser bewi
hat; denn, wie schon gesagt, wird das Cinnameïn durch
Formel $C_{24}$ $H_{52}$ $O_8$ dargestellt.

Zur Erzeugung eines Harzes durch Verbindung von W

r mit dem Cinnameïn kann zur Erklärung der wahrschein-
hen Bildung der in den Balsamen sich vorfindenden Harze
enen.

Die Salpetersäure reagirt sehr stark auf das Cinnameïn,
enn die Temperatur gesteigert wird, und erzeugt in diesem
alle eine gelbe harzige Substanz und eine sehr beträchtliche
enge von Bittermandelöl.

Braunes Bleioxyd, mit Cinnameïn erwärmt, erzeugt bei-
he dieselben Reactionen wie die Salpetersäure. Wird end-
h das Cinnameïn in eine mit feuchtem Sauerstoffgas ange-
llte Glocke gebracht, so absorbirt es dasselbe langsam.

Diess sind die Eigenschaften des Cinnameïns. Bevor ich
chweise, wie es die verschiedenen in den Balsamen vorkom-
nden Substanzen erzeugen kann, muss ich den krystallisirten
rper kennen lehren, den es oft aufgelöst hält und den es,
e gesagt, absetzt, wenn man es mit verdünntem Alkohol
handelt und nachher einer Kälte von mehreren Graden unter
m Gefrierpuncte unterwirft.

Ich nenne diesen Körper *Metacinnameïn*.

Er ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, schmilzt aber
hr leicht, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und
ther und reagirt neutral.

Seine Analyse wurde mit einem vollkommen krystallisirten
oducte angestellt und gab folgende Zahlen:

| | |
|---|---|
| Substanz | 0,211 |
| Wasser | 0,115 |
| Kohlensäure | 0,625. |

In hundert Theilen:

| | | Atome. | Theorie. |
|---|---|---|---|
| C | 81,9 | 18 | 82,1 |
| H | 6,0 | 16 | 5,9 |
| O | 12,1 | 2 | 12,0 |
| | 100,0 | | 100,0. |

Man sieht daher, dass dieser Körper genau die Zusam-
nsetzung eines Cinnamylhydrürs besitzt. Er zeigt auch
e Reactionen desselben. So wandelt er sich bei seiner Er-
zung mit Kalihydrat unter Wasserstoffgasentwickelung in
mmtsaures Kali um. Ich schied die Säure ab, welche sich
bei gebildet hatte, reinigte und analysirt sie.

| | |
|---|---|
| Substanz | 0,201 |
| Wasser | 0,107 |
| Kohlensäure | 0,532. |

In hundert Theilen:

| | | Atome. | Theorie. |
|---|---|---|---|
| C | 73,1 | 18 | 37,4 |
| H | 5,9 | 16 | 5,3 |
| O | 21,0 | 4 | 21,3 |
| | 100,0 | | 100,0. |

Diese Säure ist daher Zimmtsäure. Ich überzeugte überdiess, dass das Metacinnameïn bei der Behandlung mit ein Product giebt, welches alle Eigenschaften des Ch namyls zu besitzen scheint. Ich würde keinen Aug angestanden haben, dem Metacinnameïn den Namen Cin hydrür zu geben, wenn ich mir hätte genug davon ve ffen können, um das Chlorür zu analysiren. Dieser Kö aber sehr schwer zu erhalten und überdiess enthalten ih alle Balsame. Ich werde eine günstige Gelegenheit ab um die Untersuchung eines Körpers zu beendigen, durch seine Eigenschaften ein hohes Interesse darz scheint.

Nachdem ich so die in den Balsamen präexistirende per untersucht hatte, musste ich mich nothwendiger Wei mühen, die Rolle zu erkennen, welche diese Substan der Bildung der Balsame spielen müssen. Es ist einleu dass die Säure, welche man für Benzoësäure gehalten nur Zimmtsäure sein konnte. Wirklich habe ich die Perubalsam präexistirende Säure ausgezogen. Ich reini durch Krystallisiren und analysirte sie:

| | |
|---|---|
| Substanz | 0,201 |
| Wasser | 0,107 |
| Kohlensäure | 0,532. |

In hundert Theilen:

| | |
|---|---|
| C | 73,1 |
| H | 5,9 |
| O | 21,0 |
| | 100,0. |

Man sieht daher, dass diese Säure Zimmtsäure keinen Zweifel über die Präexistenz der Zimmtsäu

zu lassen, muss ich noch erwähnen, dass **Robiquet** atte, zu meiner Verfügung eine Probe schöner Krystellen, welche sich in dem Perubalsam langsam abten. Ich habe sie analysirt.

ill meine Analyse angeben.

| | |
|---|---|
| Substanz | 0,308 |
| Wasser | 0,150 |
| Kohlensäure | 0,815. |

ndert Theilen:

| | |
|---|---|
| C | 73,4 |
| H | 5,3 |
| O | 21,3 |
| | 100,0. |

sieht, dass diese Säure ebenfalls Zimmtsäure ist. t nichts leichter, als die Bildung der Zimmtsäure in alsam zu erklären.

abe gesagt, dass man oft in diesem Balsam einen det, welcher die Zusammensetzung des Cinnamylt. Dieser ist es, welcher durch seine Oxydation an sich in Zimmtsäure umwandelt. Diess ist ganz dievandlung wie die des Benzoylhydrüres in Benzoë-Zutritte der Luft.

begreift jetzt leicht, wie es kommt, dass gewisse ein Metacinnameïn mehr enthalten, weil sich das letzich unter dem Einflusse des Sauerstoffes der Luft in umgewandelt hat.

ünschte sehr, mir auch von der Bildung des harzis der Balsame Rechenschaft geben zu können. Benimmt derselbe von Tage zu Tage zu, dergestalt alsame oft fest werden.

og dieses Harz aus einem Perubalsam aus, welcher Luft ausgesetzt worden war, und analysirte es:

| | |
|---|---|
| Substanz | 0,200 |
| Wasser | 0,125 |
| Kohlensäure | 0,521. |

In hundert Theilen:

| | | Atome. | Theorie. |
|---|---|---|---|
| C | 71,82 | 54 | 72,4 |
| H | 6,78 | 60 | 6,5 |
| O | 21,40 | 12 | 21,1 |
| | 100,00 | | 100,0. |

Man sieht daher, dass dieses Harz dieselbe Zusammensetzung hat wie dasjenige, welches ich durch Behandlung mit Schwefelsäure erhielt.

Nach diesem Versuche kann man annehmen, dass das Cinnameïn sich durch Wasseraufnahme in Harz umwandelt.

Die Bildung des Harzes erfolgt übrigens nicht auf einmal, sondern geht allmählig vor sich, und wenn man ein Harz untersucht, welches noch nicht bis zu seinem letzten Bildungsgrade gelangt ist, so hat man nothwendig ein Gemenge. Ich fand, dass in diesem Falle das noch nicht ausgebildete Harz sich von dem andern nur durch die Bestandtheile des Wassers unterschied.

Diese Beobachtungen erklären, wie ich glaube, die verschiedenen Harze, welche Unverdorben durch so sinnreiche Verfahrungsarten isolirt hat. Uebrigens muss ich sagen, dass ich oft durch die Schnelligkeit in Erstaunen gesetzt worden bin, mit welcher der harzige Theil sich in gewissen Balsamen, z. B. in dem Tolubalsam, bildet, während im Gegentheil bei dem Perubalsam die Harzbildung sehr langsam und kaum merklich erfolgt. Es leuchtet ein, dass es bei den organischen Körpern oft Substanzen giebt, welche mehr oder weniger schnelle Modificationen bewirken, und die wir nicht immer gehörig zu würdigen wissen.

Nach einer genauen Untersuchung des Perubalsams wollte ich mich auch davon überzeugen, ob der Tolubalsam nicht irgend eine Reaction von derselben Art zeigte.

*Tolubalsam.*

Der Tolubalsam kommt bekanntlich im Handel in ein[illegible] verschiedenen Zustande vor. Bald ist er klebrig, bald [illegible] im Gegentheil so fest wie die Benzoë. Wenn man [illegible] weichen Tolubalsam mit einer verdünnten Kaliauflösung behandelt, so lösen sich das Harz und die Säure, welche beide

dem Balsam präexistiren, auf und man kann alsdann eine wisse Menge einer flüssigen Substanz erhalten, welche mir Zusammensetzung und die Eigenschaften des Cinnameïns igten und sich wie letzteres in zimmtsaures Kali unter dem nflusse dieser Basis umwandelt.

Die in dem Tolubalsam präexistirende Säure wurde nach m bereits angegebenen Verfahren ausgezogen und gereinigt. h unterwarf sie der Analyse, wobei sie mir folgende Zahl gab:

| | |
|---|---|
| Substanz | 0,274 |
| Wasser | 0,138 |
| Kohlensäure | 0,728. |

In hundert Theilen:

| | |
|---|---|
| C | 73,4 |
| H | 5,5 |
| O | 21,1 |
| | 100,0. |

Man sieht daher, dass diese Säure ebenfalls Zimmtsäure . Der harzige Theil zeigte mir alle Eigenschaften des Har- s von Perubalsam, indem er durch Schwefelsäure eine sehr höne rothe Färbung erhielt, welche ganz charakteristisch ist. dlich beweist seine Analyse, dass dieser Körper eine voll- mmene Umwandlung erlitten hat, d. h. dass er eine grössere enge Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältnisse enthält, dem sie Wasser bilden. Ich stütze mich hierbei auf das sultat der Analyse; denn das Harz des Tolubalsams war it weniger schmelzbar als das des Perubalsams.

Ich will die Analyse dieses Körpers angeben:

| | |
|---|---|
| Substanz | 0,274 |
| Wasser | 0,153 |
| Kohlensäure | 0,703. |

In hundert Theilen:

| | |
|---|---|
| C | 70,8 |
| H | 6,1 |
| O | 23,1 |
| | 100,0. |

Diesen so eben angeführten Thatsachen zufolge scheint es r einleuchtend, dass der Tolubalsam dieselben Stoffe wie der rubalsam enthält, weil ich darin dasselbe Harz, dieselbe

Säure, welche Zimmtsäure ist, und dieselbe flüssige Substanz, die Cinnameïn ist, wieder gefunden habe. Diese beiden Balsame unterscheiden sich, um es kurz zu sagen, nur durch den Grad ihrer Umwandlung und vorzüglich auch durch die Leichtigkeit von einander, mit welcher der Tolubalsam sich in Harz umwandelt. Diess erfolgt in dem Perubalsam weit langsamer.

Diese Thatsache ist nicht ohne Beispiel. Bekanntlich giebt es gewisse Pflanzenöle, die sich äusserst leicht in Harz umwandeln. Dagegen giebt es auch andere, die sehr lange Zeit flüssig bleiben, und doch besitzen sie dieselbe Zusammensetzung, und da die Producte ihrer Verseifung dieselben sind, so darf man glauben, dass diese Oele auf dieselbe Weise zusammengesetzt sind.

Ich habe so eben die Reihe der Balsame untersucht, welche Zimmtsäure geben. Es bleibt mir jetzt noch übrig, von denen zu sprechen, welche Benzoësäure enthalten, wie die Benzoë. Um diese Körper zu untersuchen, fehlte es mir an einem unveränderten Balsam, der dem Perubalsam entspricht. Die Benzoë muss als ein Balsam betrachtet werden, der eine vollständige Umwandlung erlitten hat.

Ich analysirte das nach den von Unverdorben angegebenen Verfahrungsarten gereinigte Benzoëharz und fand folgende Zusammensetzung:

| | |
|---|---|
| Substanz | 0,201 |
| Wasser | 0,119 |
| Kohlensäure | 0,518. |

In hundert Theilen:

| | |
|---|---|
| C | 71,2 |
| H | 6,5 |
| O | 22,3 |
| | 100,0. |

Man sieht, dass dieses Harz fast dieselbe Zusammensetzung wie der Perubalsam und Tolubalsam zeigt.

Bei der Analyse solcher Körper darf man nur annähernde Resultate erwarten, denn diese Substanzen, wie ich bereits erwähnt habe, besitzen nicht die Permanenz der krystallisirten Körper, und sodann sind auch die Mittel zur Reinigung durchaus nicht befriedigend.

Indessen könnte die angeführte Analyse die Meinung ver-
lassen, als wäre die harzige Substanz in allen Balsamen die-
lbe. Zur vollständigen Untersuchung der Harze wäre es
forderlich, den Körper, welcher in der Benzoë Benzoësäure
ebt, zu isoliren, und zu diesem Zwecke müsste man Benzoë
ben, die noch nicht fest geworden wäre.

Ich habe mich übrigens überzeugt, dass man zuweilen in
wissen Benzoësorten eine riechende ölige Substanz findet,
elche das Radical der Benzoësäure zu enthalten scheint; denn
wandelt sich unter dem Einflusse des Chlors in Chlor-
nzoyl um. Wahrscheinlich erzeugt sie die Benzoësäure der
lsame. Die geringe Menge, welche ich erhielt, gestattete
r nicht, sie vollständig zu untersuchen. Ich wünsche sehr,
ss andre Chemiker glücklicher sein mögen als ich. Man
greift leicht, welches Interesse das Studium dieser Substanz
rbieten müsste.

Ich meines Theils hoffe sie in der Vanille zu finden,
lche bekanntlich unter gewissen Bedingungen Krystalle von
nzoësäure erzeugt.

Ich habe so eben die Gründe angegeben, welche mich
derten, die Bildung der Balsame mit Benzoësäure zu unter-
chen. Das Wenige, was ich darüber gesagt habe, lässt ver-
then, dass ihre Geschichte der der Balsame mit Zimmtsäure
hr ähnlich ist.

Uebrigens hatte ich die Absicht, eine vollständige Ab-
ndlung über die Balsame zu geben, die, da sie durch ihre
genschaften sich neben die fetten Körper und die organischen
drüre stellen, deshalb zu den interessautesten Substanzen
r organischen Chemie gehören. Ich habe aber erfahren,
ss sich einige Chemiker mit demselben Gegenstande beschäf-
gen. Ich beeile mich, die bereits erhaltenen Resultate bekannt
machen. Vielleicht können sie die in dieser Beziehung
ternommenen Untersuchungen erleichtern.

# XXXIII.
## Ueber eine neue Verbindung der wasserfreien Schwefelsäure mit dem Stickstoffoxyd.

Von
H. ROSE.

(Aus den Berichten der Berliner Akademie.)

Leitet man getrocknetes Stickstoffoxydgas auf wasserfreie Schwefelsäure, so erhält man einen weissen, harten, nicht rauchenden Körper, der ziemlich schnell Feuchtigkeit aus der Luft anzieht und nach und nach zu einer farblosen, nicht rauchenden Flüssigkeit zerfliesst. In Wasser geworfen, löst er sich schnell unter gewaltsamer Entwickelung von rothen Dämpfen auf. Die Auflösung enthält Schwefelsäure und Salpetersäure. Bringt man ihn bei Ausschluss der Luft in Wasser, so entwickelt er ein vollkommen farbloses Gas, das augenblicklich rothe Dämpfe bildet, wenn man atmosphärische Luft hinzutreten lässt.

Concentrirte Schwefelsäure löst viel von dieser Verbindung von Schwefelsäure und Stickstoffoxyd auf; durch Erhitzen kann das Stickstoffoxyd nicht aus dieser Auflösung ausgetrieben werden. Wird zu dieser Auflösung Wasser gesetzt, so entwickeln sich aus derselben beim Zutritte der Luft rothe Dämpfe.

Wirft man eine kleine Menge der Verbindung in eine Eisenvitriolauflösung, so wird dieselbe sogleich tief schwarz gefärbt. In anderen Salzauflösungen hingegen werden keine Veränderungen hervorgebracht.

Alkohol verwandelt den Körper in Salpeteräther. Mit Ammoniakgas bringt er schwefelsaures Ammoniumoxyd hervor. Bei erhöhter Temperatur ist er bei Ausschluss der Luft vollständig flüchtig.

In der Verbindung enthält, wie in einem neutralen schwefelsauren Salze, die Säure 3mal so viel Sauerstoff als das Stickstoffoxyd.

---

## XXXIV.

## Ueber die Zusammensetzung des Zuckerrohres.

Von

E. PÉLIGOT.

(*Compt. rend. T. IX, p. 349.*)

Die Schriftsteller, welche über die Cultur des Zuckerrohres und die Kunst, den Zucker daraus darzustellen, geschrieben haben, machen über die wahre Natur dieser so kostbaren Masse völlig irrige Angaben.

Man hat wirklich keine Analyse bekannt gemacht, seit Vauquelin im Jahre 1822 versucht hatte, diese Lücke auszufüllen und sich von Martinique Zuckersaft oder Vezou, hatte kommen lassen, welcher nach der Appert'schen Methode aufbewahrt worden war. Unglücklicher Weise war dieses auch neue Verfahren ohne Zweifel schlecht ausgeführt worden und entsprach durchaus nicht den Erwartungen des berühmten Chemikers: Der Vezou kam in einem so völlig umgeänderten Zustande an, dass er alle seine gewöhnlichen Eigenschaften verloren hatte, und Vauquelin musste sich darauf beschränken, die merkwürdige Substanz kennen zu lernen, in welche sich der in der Flüssigkeit enthaltene Zucker in Folge der schleimigen Gährung umgewandelt hatte.

Hr. Gradis, Kaufmann zu Bordeaux, bot mir ungefähr vor einem Jahre an, von Martinique Vezou und Zuckerrohr kommen zu lassen, um durch das Studium dieser Körper einige Puncte in der Bearbeitung des Colonialzuckers aufzuklären. Ich nahm dieses Anerbieten sehr gern an und erhielt vor Kurzem diese Stoffe, die nach einem sehr einfachen von mir vorgeschriebenen Verfahren conservirt worden waren: Ich liess nämlich das Zuckerrohr bei einer niedrigen Temperatur trocknen, und mit dem Zuckersafte nach der Appert'schen Methode verfahren, die jetzt so vervollkommt und ausgedehnt worden ist.

So war der Vezou, den ich untersuchte, gleich nach dem Auspressen aus reinem Zuckerrohre, mittelst einfacher Apparate, unmittelbar in gewöhnliche Flaschen gebracht worden, die nach und nach bis auf 100° erhitzt wurden. Diese Flaschen wurden sodann verkorkt und verpicht.

Dieses Verfahren gelang so gut als nur irgend möglich. Der Vezou zeigt in den 8 Flaschen, die mir zugekommen sind,

nach dem Ausspruche von Colonisten, deren Urtheil ich ihn unterwarf, alle Eigenschaften eines gewöhnlichen Vezou. Er stellt ein trübes Liquidum dar von mittlerer Flüssigkeit, welche die grauliche globulare Substanz suspendirt hält, die sich in dem ausgepressten Safte fast aller Pflanzen befindet. Man weiss, dass diese Substanz bei Gegenwart von Zucker ein Ferment entweder ist oder wird und ihn in die schleimige Masse umwandelt, welche Vauquelin beschrieben hat. Allein eine Temperatur von 100° reicht hin, um die Organisation dieses Stoffes zu vernichten, und er hat dann völlig seine Eigenschaften als gährungerzeugende Substanz verloren.

Die Dichtigkeit dieses Zuckersaftes fand ich zu 108,8, in Beaumé'schen Aräometer ausgedrückt zu 12—13°: Er zeigt den eigenthümlichen balsamischen Geruch des Zuckerrohres, den man so deutlich bei dem rohen Colonialzucker wiederfindet. Filtrirt man ihn durch Papier, so geht er völlig klar durch und zeigt dann eine sehr helle citronengelbe Farbe. Er mag übrigens trübe oder klar sein, er hält sich sehr lange an der Luft, ohne irgend eine Veränderung zu erleiden.

Bei gelinder Wärme verdampft, giebt die filtrirte Flüssigkeit einen Syrup, welcher, der trocknen Luft ausgesetzt, nach einigen Tagen eine feste, harte, farblose Masse liefert. *Diese Masse ist fast völlig reiner krystallisirter Zucker.* Die Analyse dieser Flüssigkeit ist also ungemein einfach: sie besteht darin, dass man ein gewisses Gewicht davon in einer tarirten Schale verdampfen lässt und den gut getrockneten Rückstand wiegt.

Auf noch sichererem Wege gelangt man zu demselben Ziele, wenn man die Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur unter der Luftpumpe verdampft. Indessen, und diess ist ein sehr bemerkenswerther Umstand, liefert der sehr dicke Syrup, den man erhält, keine krystallisirbare Substanz, selbst nach einer sehr langen Zeit. Das Hinzusetzen von einer kleinen Menge Alkohol scheint nothwendig, um die Krystallisation zu Stande zu bringen, welche dann auch in einigen Stunden vollendet ist. Wahrscheinlich ist es die Gerinnung einer geringen Menge von vegetabilischem Eiweiss, welches, wie wir sogleich sehen werden, sich in äusserst geringer Quantität in dem Safte befindet, welchem man diese Wirkung des Alkohols zuschreiben muss.

Auf dem gewöhnlichen Wege habe ich die übrigen Sub-

stanzen bestimmt, welche sich neben dem Zucker in dem Vezou befinden. Verdampft man eine gewogene Quantität Vezou, äschert den Rückstand ein, so erhält man 1,3 einer weissen Asche von 100 Th. Vezou. Diese Asche besteht aus schwefelsaurem Kali, schwefelsaurem Kalk, alkalischen Chlormetallen und anderen Salzen, welche man in dem Safte fast aller Pflanzen auffindet.

Der Bleiessig, welcher fast alle organischen Stoffe, bis auf den Zucker, fällt, und welcher namentlich in dem Safte der Runkelrüben einen so beträchtlichen Niederschlag hervorbringt, bewirkt in dem Safte des Zuckerrohres einen sehr geringen grünlichen Absatz; nimmt man an, dass dieser Niederschlag aus vegetabilischem Eiweiss und Bleioxyd bestehe, so erreicht die Menge des Eiweisses kaum 2000 Theile des angewendeten Saftes.

Nach diesen Analysen würde der von mir untersuchte Vezou bestanden haben aus:

| | |
|---|---|
| Zucker | 20,0 |
| Mineralsalzen und Pflanzeneiweiss | 1,5 |
| Wasser | 78,5 |
| | 100,0. |

Der Zuckerrohrsaft kann als eine fast völlig reine wässerige Auflösung von Zucker betrachtet werden. Dieses Resultat kann wichtig erscheinen, denn ohne anzunehmen, wie man früher that, dass die Melasse oder der unkrystallisirbare Zucker in dem Zuckerrohrsafte präexistire, so könnte man doch glauben, dass er, wie der Runkelrübensaft, einige von den Körpern enthielte, welche durch ihre Gegenwart die vollkommene Krystallisation des Zuckers hindern, den die Natur in diesen Pflanzen abgesondert hat.

Man weiss, dass man in der fabrikmässigen Benutzung des Zuckerrohres immer eine beträchtliche Menge Melasse erhält, welche bis zu $\frac{1}{3}$ oder $\frac{1}{4}$ des geernteten Zuckers beträgt; es scheint, als könne man die Erzeugung dieser Melasse bedeutend vermindern, wo nicht ganz vermeiden, und zwar durch Anwendung von verbesserten Heizapparaten.

Eine der grössten Klippen für die Zuckerfabrication in den Colonien scheint in der Gährung zu bestehen, welche der Vezou sogleich erfährt, wenn er einige Zeit sich an der Luft befin-

## XXXV.

## *Ueber die Zusammensetzung des Bleisacharats.*

Von

MULDER.

(Aus einem Schreiben an Marchand.)

Rotterdam, d. 26. Sept. 1839.

— — Sie erhalten hier die Analysen von dem Bleisacha-
t, bei verschiedenen Temperaturen getrocknet. Die Angabe
n Péligot, dass das Sacharat dieselbe Zusammensetzung
ter 100°, bei 100°, bei 106°, 130° und bei 170° besitze,
ein Irrthum.

Bleisacharat, getrocknet bei 100°, in einem trocknen Luft-
ome.

| | Ber. | At. | Gef. |
|---|---|---|---|
| C | 18,99 | 12 | 18,76 |
| H | 2,58 | 20 | 2,69 |
| O | 20,70 | 10 | 21,40 |
| PbO | 57,73 | 2 | 57,15 |
| | 100,00 | | 100,00. |

Bis zu 165° erhitzt, verlor diese Verbindung 2,28% Was-
. Eine andere Portion, bis 159° erhitzt, verlor 2,23%. Die
eorie würde 2,33% (1 At.) verlangen.

Die Temperatur, bei der das Wasser aus der Verbindung
entweichen beginnt, ist *genau 141°*. Das Bleisacharat, bei
9° im trocknen Luftstrome getrocknet, gab:

| | Ber. | At. | Gef. |
|---|---|---|---|
| C | 19,44 | 12 | 19,40 |
| H | 2,38 | 18 | 2,50 |
| O | 19,07 | 9 | 18,91 |
| PbO | 59,11 | 2 | 59,19 |
| | 100,00 | | 100,00. |

## XXXVI.

## *Ueber die Zersetzung der Zimmtsäure durch Salpetersäure.*

Von

MULDER.

(Aus einem Schreiben an Marchand.)

— — Ihre Vermuthung, dass die Säure des Hrn. Plan-
mour Stickstoff enthalte, ist ganz richtig. Sie erhalten hier
Analysen, welche ich damit angestellt habe.

| | I. | II. | III. | At. | Ber. |
|---|---|---|---|---|---|
| C | 51,22 | 51,02 | 51,11 | 14 | 50,73 |
| H | 3,00 | 2,99 | 3,07 | 10 | 2,96 |
| N | | | 8,27 | 2 | 8,39 |
| O | | | 37,55 | 8 | 37,92 |
| | | | 100,00 | | 100,00. |

Die Säure war bei 100° getrocknet. Die Silberverbindung, bei 100° getrocknet, gab folgende Resultate:

| | I. | II. | III. | IV. | At. | Ber. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| C | 30,99 | 30,96 | 31,27 | 31,27 | 14 | 31,03 |
| H | 1,73 | 1,42 | 1,63 | 1,51 | 8 | 1,45 |
| N | | | | 5,06 | 2 | 5,13 |
| O | | | | 20,53 | 7 | 20,30 |
| Ag O | 42,04 | 41,67 | 41,65 | 41,69 | 1 | 42,09. |

Diese 7 Körper sind aus 7 verschiedenen Bereitungen. Die freie Säure schmilzt bei 127° und sublimirt schon bei 110°. Das Silbersalz explodirt bei 250°.

Es ist diess ein sehr interessanter Körper, welcher in die Benzoylreihe gehört. — Plantamour hat Unrecht, zu sagen, dass die Zimmtsäure durch die Salpetersäure nicht in Benzoësäure umgewandelt werde: kocht man nämlich Zimmtsäure oder Zimmtöl mit Salpetersäure, so wandeln sie sich in Benzoylwasserstoff und gleich darauf in Benzoësäure um; aber diese Säure selbst zersetzt sich unter dem Einflusse der Salpetersäure in Stickstoffoxyd und die neue Säure. Ich habe sie aus Zimmtsäure, Zimmtöl, Cassiaöl und Benzoësäure dargestellt. Diese letztere liefert sie vollkommen rein. Das Silbersalz der Säure giebt bei der Zersetzung unter andern auch Nitrobenzid = $C_{12} H_{10} N_2 O_4$.

*Nachschrift.*

Die Säure, welche Hr. Mulder hier beschreibt und welche Hr. Plantamour zuerst von der Benzoësäure unterschied, habe ich gleich anfangs, als ich sie erhielt, für Stickstoff enthaltend erkannt, schrieb diesen Umstand jedoch zuerst einer Verunreinigung mit einem stickstoffhaltigen harzartigen Körper zu. Ich habe sie jetzt im gereinigten Zustande gleichzeitig mit Hrn. Mulder analysirt, und sie in 4 Analysen bestehend gefunden aus:

| | I. | II. | III. | IV. |
|---|---|---|---|---|
| C | 50,96 | 51,00 | 50,85 | 50,92 |
| H | 3,00 | 2,95 | 2,98 | 2,99 |
| N | 8,26 | 8,30 | | 8,52. |
| O | 37,78 | 37,75. | | |

Ich nenne die Säure Nitrocinnolsäure, und das Harz, welches aus $C_{22}H_{22}N_4O_{11}$ besteht, Nitrocinnolharz. In einer besonderen Abhandlung *über die Zimmtsäure* werde ich auf diesen Gegenstand weitläufiger zurückkommen. R. F. Md.

---

## XXXVII.
## *Preisaufgabe.*

Die königl. Akademie der Wissenschaften zu Berlin hat am 4. Juli 1839 folgende chemische Preisaufgabe gestellt.

„Ein Theil der Salze, welche in den Pflanzen vorkommen, sind nur zufällig darin enthalten, ein anderer für die Entwickelung derselben nothwendig, so dass, wenn sie in einem Boden, in welchem die Pflanze steht, nicht vorhanden sind, die Pflanze verkümmert und sich nur in so fern weiter entwickelt, als kleine Mengen der nöthigen Salze in dem Samen oder der jungen Pflanze, welche in einen solchen Boden versetzt wurde, vorhanden sind. Diese Salze sind weder wesentliche Theile der Pflanze, wie die phosphorsaure Kalkerde es bei den Thieren ist, noch führt irgend ein Versuch darauf, dass sie bei den chemischen und physikalischen Processen, wodurch die wesentlichen Theile der Pflanze gebildet werden, wirksam sind. Aus dem Boden werden die Salze häufig unverändert aufgenommen, häufig müssen Verbindungen, welche im Boden vorkommen, zerlegt werden, z. B. der Thon, um den Pflanzen Kieselsäure und Kali zu geben; bei vielen Substanzen, z. B. bei dem Gips, welcher die Entwickelung einiger Pflanzen im hohen Grade befördert, ist es nicht ermittelt, ob sie unverändert in die Pflanze übergehen oder zersetzt werden. Die königl. Akademie wünscht, dass durch Versuche ermittelt werde, wenn auch nur bei *einer* Pflanze, worin die Wirkung der mineralischen Bestandtheile und der Salze, welche sie aus dem Boden aufnimmt, was die chemischen und physikalischen Processe bei ihrer Entwickelung betrifft, bestehe, mit besonderer Rücksicht auf die Substanzen, welche sowohl durch Zersetzung ab-

gestorbener Theile der Pflanzen sich bilden, als von den Wurzeln derselben ausgesondert werden könnten, in so fern dadurch Thon, Gips und andere Bestandtheile des Bodens zersetzt werden können."

Die ausschliessende Frist für die Einsendung der Beantwortungen dieser Aufgabe, welche, nach Wahl der Bewerber, in deutscher, lateinscher oder französischer Sprache geschrieben sein können, ist der 31. März 1841. Jede Bewerbungsschrift ist mit einer Inschrift zu versehen, und diese auf dem Acussern des versiegelten Zettels, welcher den Namen des Verfassers enthält, zu wiederholen. Die Ertheilung des Preises von 300 Th. Gold geschieht in der öffentlichen Sitzung am Leibnitz'schen Jahrestage im Monat Julius des gedachten Jahres.

---

## Literatur.

Die neuern Fortschritte im Gebiete der gesammten Hüttenkunde, als Nachträgen zum Grundrisse der allgemeinen Hüttenkunde, von W. A. Lampadius, Bergcommissionsrath etc. Freiberg 1839. Verlag von J. G. Engelhardt.

*Lassaigne, Dictionnaire des Réactifs chimiques employés dans toutes les expériences faites dans les cours publics et particuliers. 1 Vol. in-8⁰. 1839.*

Delffs, d. anorgan. Chemie in ihren Grundzügen. Kiel 1839. 1 Thlr.

Der Runkelrübenbau behufs der Zuckergewinnung. Mehrjährige Erfahrungen im Runkelrübenbau etc. durch F. J. Roters. Coesfeld 1839. Druck von Wittneven.

Reise in die Steppen des südlichen Russlands, unternommen von Dr. Fr. Göbel, Prof. der Chemie und Pharmacie zu Dorpat, in Begleitung der Herren Dr. C. Claus und A. Bergmann. I. Th. mit 12 litbogr. Ansichten und einer Charte von der transwolgaischen Steppe. Dorpat, bei Kluge. 1837.

Desselben Werkes 2. Bd. mit 6 lithogr. Tafeln, enthaltend die chemische Untersuchung der wichtigsten Salzseen und Salzflüsse der transwolgaischen Steppe und der Krym; die vergleichende chemische Untersuchung des Wassers der 3 Meere, welche die Steppen des südlichen Russlands bespülen; die Untersuchung der vorzüglichsten Halophyten der kaspischen Steppe auf ihren Kali- u. Natrongehalt; vermischte chemische Untersuchungen u. s. w.

*Recherches expérimentales sur les Oxydes de fer considérés comme contrepoison de l'acide arsénieux, p. MM. Sandras, Deville, Nonat et Guibourg, in 8⁰. Par.*

*Joly, Études sur les Plantes indigofères en général, et particulièrement sur le Polygonum tinctorium. in 8⁰. Par.*

*Girardin, Mémoires de Chimie appliquée à l'Industrie, à l'Agriculture, à la Médecine et à l'Économie politique. Rouen. 8⁰.*

*Gannal, Notice sur les Embaumements. 8⁰. Par.*

*Atlas du Mineur et du Métallurgiste, publié sous la direction du conseil de l'École royale des Mines; in fol. 1838. 2. Partie.*

---

## XXXVIII.

## Versuche über die Vegetation des Weizens in verschiedenen Bodenarten und über den Erdengehalt der in diesen Bodenarten erzogenen Weizenpflanzen.

Von

W. A. LAMPADIUS.

Bei den immer noch unter den Physiologen und Agronomen stattfindenden verschiedenen Ansichten: ob die wachsenden Pflanzen ihre nicht organischen Bestandtheile, namentlich die Erden, nur *mechanisch* aus dem Boden *aufnehmen?* oder ob die Wurzeln diese und andere Stoffe zu *wählen vermögen?* oder ob dieselben wohl gar aus unbekannten Elementen durch den Vegetationsprocess erzeugt werden? *) schien es mir nicht unwichtig, zu der Entscheidung vorstehender Fragen durch möglichst genaue agronomische und analytische Versuche einen Beitrag zu liefern. Nun sprechen zwar mehrere Erfahrungen, z. B. v. Saussure's *Recherches chimiques sur la végétation* und Sprengel's Lehren in seinen verschiedenen interessanten agronomisch-chemischen Schriften, für die Fähigkeit der wachsenden Pflanzen, ihre nicht organischen Stoffe zu wählen, und dafür, dass selbst verschiedene Pflanzengeschlechter und Species verschiedene nicht organische Stoffe zu ihrer Ausbildung bedürfen, und wo ihnen diese fehlen, sogar in sehr abweichende Varietäten, hier und da als besondere Specien aufgestellt, übergehen **); dessenungeachtet haben andere, w. z. B. Reum in seiner *Forstbotanik S. 5. 7. 99*, abweichende Ansichten aufgestellt.

Gern hätte ich bei den nachstehenden Versuchen Macaire's und Decandolle's Beobachtungen über das *Excrementiren* der Wurzeln mit berücksichtigt; allein es waren dieselben zu einer solchen sorgfältigen Prüfung nicht geeignet.

Es reihen sich nun die folgenden Vegetationsversuche und Analysen der Aschen an die nicht so genau durchgeführten, welche ich bereits im Jahre 1799—1800 anstellte und in mei-

*) Das Weitere über diese Ansichten s. in meiner „Lehre von den mineralischen Düngmitteln.“ Leipz. bei Barth, 1833.

**) S. Sprengel's Bodenkunde. Leipz. 1837. S. 2.

nen *Sammlungen chemischer Abhandlungen Bd. 3, S. 189* beschrieben habe, an. Sie bestätigen die schon damals mitgetheilte Erfahrung, dass die in verschiedenem Boden erzogenen Weizenpflanzen, so wie zu jener Zeit die erbauten Roggenpflanzen, dennoch einen gleichen Gehalt von Erden bei der Zergliederung ihrer Aschen zeigten. Auf die Quantität der übrigen in die Weizenpflanzen übergegangenen nicht organischen Bestandtheile, als Phosphor-, Schwefel-, Salpetersäure, Chlor, Alkalien u. s. w., konnte für diessmal, da eine solche Untersuchung mehrere Jahre Zeit erfordert haben würde, nicht Rücksicht genommen werden, und es hat mich schon die Aufsuchung der 4 in diese Pflanzen übergegangenen Erden einige Monate lang beschäftigt. Wahrscheinlich aber ist es, dass es mit dem Uebergange der letztgenannten Bestandtheile dieselbe Bewandtniss wie mit dem der Erden hat und dass wir auch diese zu den wirklichen Pflanzenbestandtheilen zu zählen haben.

*I. Vegetationsversuche mit Winterweizen.*

Wie ich bereits vorläufig in Erdm. *Journ. f. prakt. Chemie, Jahrg. 1838, Bd. 3, S. 356* angezeigt habe, liess ich Ende September 1838 ein Stück ausgesogenes Haferstoppelfeld umgraben und durchbrechen. Von der so vorgerichteten Ackerfläche wurden 5 Beete, jedes 8 Fuss lang und 2½ Fuss Leipz. breit, = 20 □F., so abgetreten, dass zwischen den Beeten ein 14 Zoll breiter Weg verblieb. Zuerst bekam nun jedes Beet 5 Pfd. aus ungefähr gleichen Theilen Kuh- und Pferdemist gemengten Düngers, welcher etwa 6 Zoll tief untergegraben wurde. Ich liess nach dieser Vorrichtung auf die 4 ersten Beete gleichförmig ausstreuen:

auf No. 1. 5 Pfd. feines Quarzmehl, aus gebranntem und fein gemahlenem Quarz bereitet;

auf No. 2. 5 Pfd. Thonerde, aus Alaun durch Pottaschenlösung gefällt und ganz gelinde ausgeglüht und fein zerrieben;

auf No. 3. 5 Pfd. geschlämmtes Kreidenpulver und

auf No. 4. 5 Pfd. fein zerriebene kohlensaure Magnesia.

Das Beet No. 5 zur Gegenprobe blieb unbestreut.

Die gleichförmig aufgestreuten Erden liess ich mit einem eisernen Rechen etwa 3—4 Zoll tief unterhacken und mit der Ackererde über dem Dünger mengen. Zuletzt wurde jedes

Beet mit 2 Par. C. Zoll *) ausgelesenem gutem Winterweizen besäet und die Samen flach untergerecht:

Demnach erhielten die Beete:

No. 1. = 20 □Fuss, auf jeden Quadratfuss ½ Pfd. Dünger, ½ Pfd. Kieselmehl und 1,2 Cub. Linien = 33—34 Körner = 21—22 Gran Weizen,

No. 2. auf dieselbe Fläche ½ Pfd. Dünger, ½ Pfd. Thonerde und dieselbe Weizenmenge,

No. 3. auf dieselbe Fläche ½ Pfd. Dünger, ½ Pfd. Kreidemehl und eben so viel Körner,

No. 4. auf dieselbe Fläche ½ Pfd. Dünger, ½ Pfd. Magnesia und dieselbe Körnermenge,

No. 5. auf dieselbe Fläche ½ Pfd. Dünger allein, mit eben so viel Körneraussaat.

In Hinsicht auf die erdigen Bestandtheile der Ackererde, deren frühere Untersuchung in Erdm. *Journ. f. techn. u. ök. Chemie Bd. 6, S. 348*, so wie in Sprengel's *Bodenkunde S. 545* nachzusehen ist, muss der Vergleichung wegen angeführt werden, dass 10000 Gewichtstheile der Oberkrume des in Rede stehenden Bodens gemengt sind aus: 2280 Wasser; 1800 kleinen Steinen, grösstentheils Quarz und Gneis; 3008 Quarz- und Gneisgrand; 2600 feiner abgeschlämmter Dammerde und 143 organischen Bestandtheilen.

100 Theile der feinen abgeschlämmten Erde, in welcher die Erden so fein zertheilt enthalten sind, dass sie bei dem Wachsthum von den Pflanzen können aufgenommen werden, haben einen Erdengehalt von 76,208 Kiesel-, 7,310 Thon-, 0,010 Kalk- und 0,640 Talkerde. Von solcher Erde enthielten mithin die vorgerichteten Beete reichlich den vierten Theil in ihrer Oberkrume.

Die Vorrichtung der Beete nebst der Aussaat erfolgte den 30. September 1838. Die Witterung der Jahre 1838—1839 war dem Wachsthum des Weizens in hiesiger Gegend ungemein günstig, und man hatte allgemein eine reichliche Winterweizenernte. Auf meinen Probebeeten allen sah ich die Saaten gut aufgehen, gut durch den Winter kommen, im Frühling

*) 2 Par. C. Zoll Maass enthielten nach vorgenommener Zählung und Wägung der Körner durchschnittlich 675 Körner, welche 427 Gran wogen.

sich vielfältig bestocken, im Sommer lebhaft vegetiren und blühen und im Spätsommer gleichzeitig reifen. Am 19. August (für hiesige Gegend zeitig) konnten sämmtliche Weizenpflanzen, mit den Wurzeln ausgezogen, geerntet werden. Der Unterschied, welcher durch das Auge an dem wachsenden und geernteten Weizen wahrzunehmen war, bestand darin, dass 1) alle 4 mit Erdenpulvern erzogenen Weizenpflanzen kräftiger als auf dem Beete No. 5 wuchsen und sich etwas mehr bestockten, und dass 2) diese Vegetation sich zeigte: am vorzüglichsten auf dem Thonbeete No. 2, sodann etwas vermindert in absteigender Ordnung auf den Beeten No. 3, No. 1 und No. 4. Nach erfolgter Ernte liess ich die 5 erhaltenen Gebunde Weizen von allem Unkraut reinigen, deren Wurzeln oft wiederholt mit Wasser *völlig und sorgfällig auswaschen* und die ausgebreiteten Gebunde während 3 sonnenheller Tage bis zum Dürren ganz austrocknen. Es geschah letzteres, da bereits einige Körner ausfielen, auf ausgebreiteten leinenen Tüchern.

Es wurden darauf die Pflanzen der einzelnen Bunde durch die Scheere in Wurzeln, Stroh und Aehren zerlegt. Aus letzteren wurden die Körner ausgerieben, und darauf die Körner, deren Aehrenhülsen, das Stroh und die Wurzeln verwogen.

Ich erhielt:

a) Von den Pflanzen des Beetes No. 1.

*Körner*, 24 Unzen 2 Drachm. = 11640 Gran, also das 27,2fache des Gewichtes, und 48,50 C. Z. = das 24,25fache des Maasses der ausgesäeten Körner.

*Enthülste Aehren*, 4¼ Unze = 2040 Gran.

*Stroh*, 53½ Unze = 25680 Gran.

*Wurzeln*, 7 Unzen = 3360 Gran.

Es betrug mithin das Gewicht aller Pflanzentheile 42720 Gran, und es haben die Körner ungefähr das 100fache ihres Gewichtes Pflanzenmasse erzeugt.

b) Von den Pflanzen des Beetes No. 2.

*Körner*, 28 Unz. 6 Drachm. = 13800 Gran, welche 56 P. C. Zoll maassen; mithin war der Ertrag dem Gewichte nach 32,8fach und dem Maasse nach 28fach.

*Enthülste Aehren*, 6 Unz. = 2880 Gran.

*Stroh*, 64½ Unze = 30960 Gran.

*Wurzeln*, 9 Unz. 2 Drachm. = 4440. Gran.

Summe des Gewichtes der Pflanzentheile 52080 Gran =
s 121,9fache der ausgesäeten Körner.

c) Von den Pflanzentheilen des Beetes No. 3.

*Körner*, 26 Unz. 2 Drachm. = 12600 Gran von 51,50
C. Zoll Maass = das 29,5fache des Gewichtes und das
,75fache des Maasses der Saat.

*Enthülste Aehren*, 5 Unz. 2 Drachm. = 2520 Gr.

*Stroh*, 55 Unz. 4 Drachm. = 26640 Gr.

*Wurzeln*, 11 Unz. 4 Dr. = 5520 Gr.

Gewicht aller Theile 47280 Gran, mithin das 110fache der
atkörner.

d) Von den Pflanzentheilen des Beetes No. 4.

*Körner*, 21 Unz. 4 Dr. = 10320 Gr.; nach Maass 43,0
Z. = das 24,1fache des Gewichts und 21,5fache des Maas-
s der Aussaat.

*Entkörnerte Hülsen*, 5 Unz. = 2400 Gr.

*Stroh*, 43 Unz. = 20640 Gr.

*Wurzeln*, 8 Unz. 4 Dr. = 4080 Gr.

In Summe 37440 Gr., das ist das 87fache reichlich der
ıssaat.

e) Von den Pflanzentheilen des Beetes No. 5.

*Körner*, 20 Unz. = 9600 Gr., welche 40,1 C. Z. maas-
n und mithin das 22fache Gewicht und das 20fache Maass
r Körneraussaat gaben.

*Aehrenhülsen*, 4½ Unze = 2160 Gr.

*Stroh*, 41 Unzen = 19680 Gr.

*Wurzeln*, 7 Unz. 2 Dr. = 3580 Gr.

Summe des Gewichts 35020 Gran, beträgt mithin reich-
h eine 86fache Vermehrung des Gewichtes der Saatkörner.

Zur Vergleichung des Ertrages an Weizenkörnern auf den
rgenannten Probebeeten mit dem der auf gewöhnliche Weise
rgerichteten Ackerbeete im Grossen ist Folgendes zu bemerken:

Ich hatte am 28. September 1838 auf 1 Schfl. = 150
ıadratruthen ganz in der Nähe der Versuchsbeete liegenden,
it gemengtem Mist gehörig angedüngten Ackers 1 Schfl.
'interweizen aussäen und mit 6 Schfln. aufgestreutem Ziegel-
ehl eineggen lassen. Es gerieth der auf diesem Acker er-
ınte Weizen sehr gut, indem 4½ Schock Garben aufgebunden
ıd aus diesen 9 Schfl. 1 Mtz. Körner ausgedroschen wurden,

ein Ertrag, welchen man in hiesiger Gegend für ausgezeichnet hält.

Bei der Vergleichung des Ertrages der 5 Probebeete unter sich und mit dem gewöhnlichen Ertrage eines gut vorgerichteten Ackers ergiebt sich Nachstehendes:

a) Das Thonbeet No. 2 gab das 28fache Maass der ausgesäeten Körner zurück;

b) das Kalkbeet No. 3 das $25\frac{3}{4}$fache;

c) das Kieselbeet No. 1 das $24\frac{1}{4}$fache;

d) das Talkbeet No. 4 das $21\frac{1}{2}$fache;

e) das mit Mist gedüngte Beet No. 5 das 20fache und

f) die mit Mist und Ziegelmehl gedüngte grössere Ackerfläche das $9\frac{1}{16}$fache.

Es hatten also die im fein zertheilten Zustande eingestreuten Erden alle, vorzüglich aber die *Thonerde*, den Körnerertrag erhöht, was mit der bekannten Erfahrung, dass der Weizen den Thonboden sehr liebt, übereinstimmt.

Wenn nun aber selbst das nur mit Mist angedüngte Probebeet No. 5 einen doppelt so grossen Ertrag als das auf ähnliche Weise und noch überdiess mit Ziegelmehl versehene Ackerland gab, so ist dieser auffallende Unterschied darin zu finden, dass

1) zu den Proben lauter gesunde kräftige Körner ausgesucht wurden;

2) die Probebeete durch das Grabescheit und den Rechen eine vollkommnere Auflockerung erhielten, als man dem Acker durch Pflug und Egge zu geben vermag;

3) eine dünnere Aussaat — der Quadratfuss bekam, s. oben, etwa 27 Körner — auf den Probebeeten, wonach sich die Weizenpflanzen mehr bestocken konnten, statt fand, und endlich dass

4) bei der Ernte im Kleinen kein Korn verloren ging.

Schliesslich ist noch anzuführen, dass, wenn der Maassertrag der Körner auf den Probebeeten etwas hinter dem Gewichtsertrag zurückblieb, sich dieses wohl dadurch erklärt, dass die zwar sonnentrocknen Körner doch durch 1 Jahr langes Liegen sich durch noch stärkeres Eintrocknen in Hinsicht auf Maass und Gewicht würden verändert haben. Vielleicht war auch der Weizen von 1839 von etwas grösserem spec. Gew. als der 1838 ausgesäete.

*II. Einäscherungsversuche und deren Resultate.*

Diese erforderten die grösste Sorgfalt, um theils eine völlig kohlenfreie Asche zu erhalten, theils um bei der Einäscherung nichts mechanisch als Flugasche zu verlieren. Es wurden daher die Körner zuerst in kleinen hessischen Retorten verkohlt und sodann die Kohle in silbernen und Platinschalen unter der Muffel sehr gelinde unter stetem Aufrühren geglüht und eingeäschert. Feuert man dabei — wie ich bei 2 misslungenen Versuchen erfuhr — etwas zu stark, so erfolgt Sinterung *) der werdenden Asche, und dann ist die Kohle schwer völlig zu zerstören.

Zum Verbrennen der übrigen Pflanzentheile bediente ich mich zweier grossen Muffeln ohne Boden. In der Concavität der untern erfolgte die allmählige Verbrennung, und die obere diente als Decke, um die Flugasche zu erhalten. Sie wurden durch Umgebung mit brennenden Holzkohlen in dunkler Rothglühhitze erhalten. Die gesammelte Asche wurde sodann noch in Silber- und Platinschalen ausgeglüht. Am leichtesten äscherten sich die Wurzeln ein, und es bedurfte die zuerst erhaltene Asche keiner zweiten Durchglühung.

Auf vorstehende Weise behandelt gaben:

a) 3000 Gran der Körner des Beetes No. 1. 740 Gr. Kohle = 24,66 p.C. und 48 Gr. = 1,6 p.C. der Körner, Asche von grauweisser Farbe, *ein wenig gesintert*; 3000 Gr. Körner von No. 2 gaben 770 Gr. Kohle = 25,66 p.C. und 49 Gr. = 1,6 p.C. Asche.

No. 3. 740 Gr. = 24,66 Kohle und 49 Gr. = 1,6 p.C. Asche.

No. 4 754 Gr. = 25,13 Kohle und 50 Gr. = 1,6 p.C. reichlich Asche.

No. 5. 760 Gr. = 25,33 Kohle und 49,5 Gr. = 1,6 p.C. reichlich Asche.

So enthielten mithin alle Sorten der Körner eine so annähernd gleiche Menge nicht organischer Stoffe, dass die geringen Abweichungen wohl in zufälligen Umständen, als in geringer Verschiedenheit des Grades ihrer Trockniss u. s. w., zu

*) Die leichtere Sinterung der Körnerasche in Vergleichung mit jener der übrigen Pflanzentheile erfolgt durch ihren grösseren Gehalt an in Wasser löslichen Salzen.

suchen waren, weshalb ich die zweiten und dritten Decimalstellen der Procente nicht weiter mit angegeben habe.

b) Die *entkörnerten Aehrenhülsen* wurden in der Menge, wie ich sie erhalten hatte, eingeäschert und gaben eine leichte, grauweisse, nicht leicht sinternde Asche in nachstehenden Quantitäten:

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Hülsen No. | 1. | 2040 Gr. | gaben | 201 Gr. | = | 9,8 p.C. |
| — — | 2. | 2882 — | — | 260 — | = | 9,02 — |
| — — | 3. | 2520 — | — | 235 — | = | 9,07 — |
| — — | 4. | 2400 — | — | 220 — | = | 9,20 — |
| — — | 5. | 2160 — | — | 201 — | = | 9,30 — |

Also auch hier ergaben sich gleiche Gehalte an nicht organischen Stoffen, welche dem äusseren Ansehen nach sehr kieselreich zu sein schienen.

c) Die *Strohsorten* gaben nach der Verbrennung von 8 Unz. = 3840 Gran an lichtgrauer, ein wenig sinternder Asche:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| No. 1. | 135 Gr. | = | 3,5 p.C. |
| — 2. | 136 — | = | 3,5 — |
| — 3. | 165 — | = | 3,5 — |
| — 4. | 140 — | = | 3,6 — |
| — 5. | 137 — | = | 3,5 — |

d. i. ein ebenfalls als gleich gross anzunehmendes Quantum.

d) 3000 Gr. der *Wurzeln* gaben an blass ziegelfarbiger, gar nicht sinternder Asche:

| | | | |
|---|---|---|---|
| No. 1. | 278 Gr. | = | 9,2 p.C. |
| — 2. | 281 — | = | 9,3 — |
| — 3. | 269 — | = | 8,9 — |
| — 4. | 285 — | = | 9,5 — |
| — 5. | 286 — | = | 9,5 — |

Da auch hier die grösste Differenz der Aschenprocente nur 0,6 beträgt, so ist wohl ebenfalls diese geringe Abweichung Zufälligkeiten anzurechnen.

Es ergiebt sich übrigens aus vorstehenden Einäscherungsversuchen, dass die Wurzeln und Aehrenhülsen am reichsten an nicht organischen Stoffen sind, und wollte man bei den Wurzeln auch annehmen, sie hätten erdige Theile mechanisch aus dem Boden aufgenommen, so kann dieses doch nicht bei den vom Boden so weit entfernten Hülsen gelten. Es scheint bei diesen Zweck der Natur zu sein, den Hüllen, welche die

rner einschliessen, durch solche Stoffe, namentlich durch eselerde, mehr Festigkeit zu geben.

Der Aschengehalt der erbauten Pflanzentheile und der ganzen Pflanzen betrug nach Vorstehendem:

a) Der Pflanzen des Beetes No. 1.

| | | |
|---|---|---|
| Körnerasche | 186,2 | Gran. |
| Hülsenasche | 201,0 | — |
| Strohasche | 902,0 | — |
| Wurzelasche | 311,0 | — |
| | S. 1600 | Gran, |

er 42720 Gran der ganzen Pflanzen 1600 Gran = 3,7 p.C. *)

b) No. 2.

| | | |
|---|---|---|
| Körnerasche | 222 | Gr. |
| Hülsenasche | 260 | — |
| Körnerasche | 1094 | — |
| Wurzelasche | 415 | — |
| | S. 1991 | Gr. |

52080 Gr. der ganzen Pflanzen gaben 1991 Gr. = 3,8 p.C

c) No. 3.

| | | |
|---|---|---|
| Körnerasche | 205,8 | Gr. |
| Hülsenasche | 235,0 | — |
| Strohasche | 937,0 | — |
| Wurzelasche | 494,0 | — |
| | S. 1871,8 | Gr. |

47280 der ganzen Weizenpflanzen gaben 1871,8 = 3,9 p.C.

d) No. 4.

| | | |
|---|---|---|
| Körnerasche | 172 | Gr. |
| Hülsenasche | 220 | — |
| Strohasche | 752 | — |
| Wurzelasche | 387 | — |
| | S. 1531 | Gr. |

37,440 Gr. der Weizenpflanzen gaben 1531 Gr. = 4,08 p.C.

e) No. 5.

| | | |
|---|---|---|
| Körnerasche | 128 | Gr. |
| Hülsenasche | 201 | — |
| Strohasche | 686 | — |
| Wurzelasche | 341 | — |
| | S. 1356 | Gran. |

35020 Gr. der Weizenpflanzen gaben 1356 Gr. = 3,8 p.C.

Es ist vorstehender Berechnung zufolge nun auch der pro- ntalische Aschengehalt der in den verschiedenen Bodenarten bauten Weizenpflanzen gleich zu achten, und die geringe ifferenz von 0,38 p.C. zufälligen Umständen zuzuschreiben.

Will man endlich den Aschengehalt der 427 Gran auf je-

*) S. das Gewicht der erbauten Pflanzen. S. 263. 264.

des Beet ausgelegten Weizenkörner, welcher 6,8 Gr. beträgt, als zu der ersten Wurzel- und Blattkeimbildung verwendet, abziehen, so bleibt der neu durch die Vegetation den Pflanzen zugekommene Gehalt unorganischer Substanzen:

| | | |
|---|---|---|
| für die Pflanzen No. 1. | 1593,2 | Gran |
| — — — — 2. | 1984,2 | — |
| — — — — 3. | 1868,0 | — |
| — — — — 4. | 1524,2 | — |
| — — — — 5. | 1349,2 | — |

und es verhält sich die Menge derselben — da ihre Procentverhältnisse in allen Weizenarten gleich sind — wie das Gewicht der erzogenen Pflanzen absteigend in No. 2, No. 3, No. 1, No. 4 und No. 5 (s. S. 263 u. 264).

### *III. Analytische Bearbeitung der Weizenaschen.*

#### *1. Quantitative Zergliederung der Aschen No. 1, 2, 3, 4, 5 auf ihre Erdengehalte.*

Es konnten diese Zergliederungen — da eine quantitative Untersuchung von 20 Aschensorten auf alle ihre Bestandtheile zu zeitraubend erschien und es mir auch nur vorzüglich auf die durch die Vegetation von den Weizenpflanzen aufgenommenen *Erden* ankam — nur auf die letztgenannten ausgedehnt werden.

Es wurden daher zu 5 quantitativen Analysen die von jeder Weizensorte erhaltenen Aschen der Körner, der Hülsen, des Strohes und der Wurzeln innig gemengt und, da sie durch längeres Stehen etwas Feuchtigkeit angezogen hatten, nochmals gelinde durchglüht und fein zerrieben. Ich nahm nun von jeder Sorte der gemengten Aschen 100 Gran in analytische Bearbeitung. Der Gang der 5 Analysen war folgender:

a) Vermengung jeder 100 Gran mit 300 Th. Aetznatron und 50 Gr. salpetersaurem Natron.

b) 2stündige Glühung dieses Gemenges in einem bedeckten Platintiegel.

c) Aufweichung der Masse durch Sieden des Tiegels nebst seinem geschmolzenen Inhalte mit hinreichendem Wasser.

d) Uebersättigung des trüben Decoctes mit Hydrochlorsäure, wobei sich eine geringe Menge salpetrigsaurer Dämpfe entwickelte und zuerst durchsichtige gallertartige Kieselerde sich absonderte, aber bei mehr zugesetzter Säure wieder liquid wurde.

e) die blassgelbliche klare Flüssigkeit wurde zu völliger Trockniss eingedampft.

f) Hierauf folgte die Abfiltrirung und Aussüssung der *Kieselerde*.

g) Das Filtrat von f. wurde nebst dem Aussüssewasser durch Abdampfung concentrirt und darauf

h) mit Aetzammoniak ein wenig übersättigt, schnell filtrirt und der Rückstand auf dem Filter ausgesüsst.

i) Das Filtrat von h. wurde durch Eindampfen concentrirt, dadurch dessen freies Ammoniak verdampft, und aus der erkalteten Flüssigkeit die *Kalkerde* durch kleesaures Ammoniak gefällt und abfiltrirt. Die Menge der Kalkerde wurde nach dem Gewichte des völlig trocknen kleesauren Kalkes bestimmt.

k) Der Rückstand von der Filtration h. wurde mit starker Aetzkalilauge im Platintiegel bis zur Trockne eingekocht; die trockne Masse noch 1 Stunde lang über der Spirituslampe gelinde geglüht *), mit Wasser aufgeweicht und filtrirt.

l) Aus dem Filtrate k. wurde die *Thonerde* durch Salmiakauflösung gefällt, abfiltrirt, ausgesüsst, getrocknet, geglüht und gewogen.

m) Der Rückstand von k. wurde mit 8 Unzen kohlensaurem Wasser **) aufgerieben, in eine Glasflasche gebracht und in der wohlverschlossenen Flasche 24 Stunden lang unter öfterem Aufschütteln mit der liquiden Kohlensäure in Berührung gelassen.

n) Nach erfolgter Filtration des Gemenges m. blieb Eisenoxyd auf dem Filter zurück und das Filtrat liess bei dem Aufsieden in einem Glaskolben kohlensaure *Talkerde* fallen, welche abfiltrirt, getrocknet, durchglüht und gewogen wurde.

Das Resultat der 5 unternommenen Analysen zeigt nun folgende Tabelle:

*) Mehrfache Erfahrungen haben mich belehrt, dass die Thonerde sich nur völlig von der Talkerde und dem Eisenoxyd absondert, wenn man nicht allein Aetzkali im Uebermaasse, sondern auch das Glühen anwendet. Bei einer blossen Siedung verbleibt immer noch ein Antheil von Thonerde im Rückstande.

**) Das kohlensaure Wasser zieht aus einem Gemenge von feinzertheiltem noch feuchtem Hydrat die Talkerde leicht aus.

*Erdengehalte der in 5 verschiedenen Bodenarten erbauten Weizenpflanzen.*

| 100Gr. Asche gaben: | Kieselerde. | Kalkerde. | Thonerde. | Talkerde. | Summe. | Verbleiben für die übrigen Bestandtheile der Asche zu berechnen: |
|---|---|---|---|---|---|---|
| No. 1. | 75,75 | 7,01 | 3,14 | 1,27 | 87,17 | 12,83 an Kohlensäure, Kali, Natron, Phosphor, Schwefelsäure, Chlor u. Eisenoxyd. |
| No. 2. | 75,43 | 7,17 | 3,46 | 1,59 | 87,65 | 12,35 desgleichen. |
| No. 3. | 75,15 | 7,85 | 3,10 | 1,50 | 87,60 | 12,40 desgl. |
| No. 4. | 75,95 | 7,02 | 3,21 | 1,63 | 87,81 | 12,19 desgl. |
| No. 5. | 76,01 | 7,21 | 3,70 | 1,15 | 88,07 | 11,93 desgl. |

Vorstehende Resultate zeigen uns nun wohl unbezweifelbar, *dass sich der Erdengehalt der in verschiedenen* (kiesel-, thon-, kalk- und talkreichern) *Bodenarten erzeugten Weizenpflanzen dennoch gleich verhält*, *und dass derselbe nicht mechanisch durch die Wurzeln dem Boden entnommen, sondern durch die Vegetationskraft mittelst der Wurzeln gewählt und in den Pflanzen zur Bildung ihrer Theile in verschiedenen Verbindungen abgelagert wird.* Diese Ablagerung erfolgt in abweichenden Verhältnissen, wie denn z. B. Sprengel (s. dessen *Untersuchung des Weizenstrohes und der Weizenkörner* in *Erdm. Journ. f. techn. u. ök. Chem. B. 6, S. 317 u. B. 10, S. 345*) in der Strohasche 81,58 Kieselerde, 6,85 Kalkerde, 0,91 Talkerde und 2,55 Thonerde mit Eisenoxyd, hingegen in der Körnerasche des Weizens 33,98 Kieselerde, 8,15 Kalkerde, 7,64 Talkerde und 2,21 Thonerde und Eisenoxyd fand. Einige analytische Versuche, welche ich neben den angeführten 5 Hauptanalysen unternahm, zeigten mir:

die meiste *Kieselerde* in den Hülsen und dem Stroh des Weizens, einen mittlern Gehalt in den Wurzeln, und den geringsten in den Körnern; die meiste *Thonerde* fand sich verhältnissmässig in den Wurzeln, ein mittler Gehalt in dem Stroh, weniger in den Hülsen und noch weniger in den Körnern; *Kalkerde* fand sich am reichlichsten in den Körnern, und in abnehmender Menge in dem Stroh, den Hülsen und den Wurzeln.

Wenn ich nun hoffen darf, durch die vorstehenden Untersuchungen die im Eingange des Aufsatzes aufgestellten Fragen beantwortet zu haben, so ersieht noch als Zugabe der praktische Landwirth aus den Resultaten der Aschenanalysen, welche erdige Fossilien er dem Boden in feinzertheiltem Zustande als mineralische Düngmittel zu übergeben hat, um dadurch das Wachsthum des Weizens zu befördern. Die Quantität und Art dieser Düngmittel muss sich nach den schon im Boden befindlichen erdigen und salzigen Bestandtheilen richten *). Ein Gemenge aus leicht gebranntem Thon und gebranntem Kalkstein **) wird aber sicher vortheilhaft in jeder Bodenart zur Unterstützung des Weizenbaues wirken.

---

## XXXIX.

## *Chemische Untersuchung der schlagenden Wetter aus den Kohlengruben bei Newcastle.*

Von

EDUARD TURNER.

*(The London and Edinb. Phil. Mag. Januar 1839, p. 1.)*

Die der Untersuchung unterworfenen Gase wurden unter der Leitung Hrn. Hutton's gesammelt, indem Winchesterquartflaschen, die mit Wasser gefüllt waren, an dem Orte geleert wurden, wo das Gas gesammelt werden sollte, und dann ein gehörig eingefetteter eingeschliffener Glasstöpsel hineingesteckt, welcher nachher durch Kitt und darüber gebrachte Blase noch mehr befestigt wurde. Ungefähr ½ Unze Wasser wurde in jeder Flasche gelassen, und die Flaschen wurden mir zugesendet, indem sie in umgekehrter Lage eingepackt waren. In den meisten Fällen drang, wenn die Stöpsel in der pneumatischen Wanne herausgezogen wurden, ein Theil des Wassers sogleich hinein, woraus sich ergab, dass nicht nur die Mittel, das Gas

*) S. über diesen Gegenstand: meine Lehre von den mineralischen Düngmitteln S. 50 u. s. f.

**) Mit Berücksichtigung der salzigen Theile auch etwas Knochenasche, Holzasche und ein wenig Kochsalz und schwefelsaures Kali.

abzusperren, wirksam gewesen waren, sondern auch die Gase in der Grube in einem verdünnteren Zustande waren, als in meinem Laboratorium.

Da es einer der hauptsächlichsten Gegenstände der Untersuchung war, zu bestimmen, in wie weit das Gas verschiedener Gruben hinsichtlich seiner chemischen Zusammensetzung verschieden sei, so war es durchaus erforderlich, so viel Proben von Gas als möglich der Untersuchung zu unterwerfen. Die Anzahl der Proben, welche ich wirklich erhielt und untersuchte, betrug 12. Das Resultat dieser Analysen wird in einer Tabelle am Schlusse dieser Abhandlung gegeben werden. Der allgemeine Schluss, der sich daraus ableiten lässt, ist, dass der wesentliche und einzige brennbare Bestandtheil der schlagenden Wetter, wie früherhin von Henry und Humphry Davy gefunden wurde, das leichte Kohlenwasserstoffgas oder das Sumpfgas der Chemiker ist, welches rein aus der Kohle hervordringt, ohne Vermischung mit Wasserstoff, Kohlenoxyd oder ölbildendem Gase, und nur selten Spuren von kohlensaurem Gase enthielt. Der einzige Unterschied in dem explodirenden Gase verschiedener Gruben muss daher in dem Grade der Beimischung von Luft liegen. Ist es mit seinem 19fachen oder 20fachen Volumen Luft verdünnt, so detonirt das Gas nicht und entzündet sich überhaupt nicht. Vermindert sich die Menge der Luft bis unter diesen Punct, so wird das Gemenge entzündlich, und bei Annäherung eines brennenden Lichtes erscheint eine blassblaue Flamme, welche durch das Gemenge langsam hindurchgeht, wenn die atmosphärische Luft in grossem Ueberschusse darin vorhanden ist, schnell dagegen, wenn das Bestandtheilverhältniss für die Verbrennung günstig ist. Das am meisten explodirende Gemenge, wie Davy richtig in seinen Versuchen über die Flamme *) sagt, besteht aus 1 Maasse von reinem Kohlenwasserstoffgas und ungefähr 7 Maassen atmosphärischer Luft. Ein solches Gemenge, unähnlich einer explodirenden Mischung aus Luft und Wasserstoffgas oder kohlensaurem Gase, wird nicht durch glühende feste Substanzen, wie z. B. eine Masse glühendes Eisen, entzündet, sondern es verbrennt schnell, wenn es mit einer Flamme in Be-

*) S. *Phil. Mag. First Series Bd. LVI, p. 448.*

führung kommt, und detonirt leicht bei Anwendung elektrischer Funken. Wenn die Menge des reinen Kohlenwasserstoffes über , steigt, so brennt das Gemenge immer weniger leicht, und die Farbe der Flamme ändert sich zugleich aus der blauen in die gelbe oder braune um. Die Erscheinungen lassen sich leicht aus den wohlbekannten von Davy aufgestellten Sätzen erklären.

Die Analyse der schlagenden Wetter wurde durch Detonation mit Sauerstoffgas über Quecksilber bewerkstelligt. Bei Analysen mit allen Gasen, welche gelangen, betrug die Volumensverminderung nach der Detonation durch den elektrischen Funken, die von der Condensation des Gases zu Wasser herführt, genau das Doppelte vom Volumen der erzeugten Kohlensäure und kam dem Sauerstoffgase, welches verschwand, gleich. Das Volumen des kohlensauren Gases betrug zuweilen fast die Hälfte der Volumensverminderung, welche von der Bildung des Wassers herrührte; diess war aber blos der Fall, wenn die Verbrennung unvollständig war. Zuweilen wurde das Gasgemenge nach der Detonation mehr oder weniger durch Absetzen einer kohligen Substanz verdunkelt, und in solchen Fällen fehlt es immer, wie bereits Dr. Henry bemerkt hat, an Kohlensäure. Dieser Verlust ist um so geringer, je mehr sich das Gemenge im Momente der Detonation der völligen Durchsichtigkeit nähert. Ich habe diese Trübung zuweilen bemerkt, selbst wenn Sauerstoff zur vollständigen Verbrennung in reichlicher Menge vorhanden war. Aber bei einem entschiedenen Ueberschusse von Sauerstoffgas kommt sie im Allgemeinen durchaus nicht vor, oder zum wenigsten in so geringem Grade, dass sie sich nicht bestimmen lässt. Um den Gang der Untersuchung, welchen ich nahm, zu zeigen, führe ich 3 Analysen an, in deren erster ein Fehler, der von abgesetztem Kohlenstoffe herrührt, wahrnehmbar ist.

*I. Analyse der schlagenden Wetter aus der Grube Jarrow, welche von einem Kohlenlager herkamen, welches 11 Klaftern unter dem Lager von Bersham sich befindet.*

Das spec. Gewicht wurde durch Wägen des Gases gleich 0,6209 gefunden. Beim Zusammenbringen mit Stickstoffoxyd fand sich bei einem Versuche, dass es 2,25 p.C. Sauerstoffgas, und bei einem zweiten 2,1 p.C. enthielt, was auf das Mittel

2,2 p.C. Sauerstoffgas giebt, welche 11 p.C. atmosphärischer Luft entsprechen. Dieses Gas, welches ganz frei von Kohlensäure war, kann als ein Gemenge von 89 Maass wirklicher Sumpfluft mit 11 Maass atmosphärischer Luft betrachtet werden. Ein Gas, welches diese Zusammensetzung hat, sollte, wenn man das spec. Gew. des Sumpfgases zu 0,5595 annimmt, die Zahl 0,6079 zum spec. Gew. haben, denn 0,5595 + 0,89 = 0,11 = 0,6079. Von diesem Gase wurden 12,3 Maass, welche 0,3 Sauerstoff und 11 wirkliche Sumpfluft enthielten, mit 32,7 Maass Sauerstoffgas verbrannt, welche 31 wirkliches Sauerstoffgas enthielt:

| | |
|---|---|
| Verlust, von condensirtem Wasser, | = 22,3 |
| Kohlensäure erzeugt und von Kali absorbirt | = 9,4 |
| Zurückbleibendes Sauerstoffgas, durch Verbrennen mit Wasserstoffgas bestimmt | = 10,5 |
| Nach Abzug der 10,5 + 9,4 des oben berechneten Sauerstoffgases von 31,3, dem ganzen ursprünglich vorhandenen Sauerstoffgase, bleiben zurück als Sauerstoffgas, welches zur Bildung von Wasser diente | = 11,4. |

*II. Analyse eines Gases aus dem Kohlenlager von Bersham, Kohlengrube Jarrow, gesammelt an einer Ausströmung, die den Unglücksfall im Jahre 1826 verursachte.*

Das spec. Gew. betrug der Beobachtung zufolge 0,6381. Dieses Gas war ganz frei von Kohlensäure. Bei 2 Versuchen mit Stickstoffoxyd ergab sich, dass es 3,7 p.C. Sauerstoffgas enthielt, die 18,5 Luft entsprechen. Ein Gasgemenge von 18,5 Luft und 81,5 reiner Sumpfluft sollte ein spec. Gew. von 0,641 haben, da 0,5595 + 0,815 + 0,185 = 0,641 sind.

Von diesem Gase wurden 13,5 Maass, die dem Vorhergehenden zufolge 0,5 Sauerstoff und 11 reine Sumpfluft enthalten sollten, mit 30 Maass Sauerstoffgas verbrannt, welche 28,8 reines Sauerstoffgas enthielten.

| | |
|---|---|
| Volumenverminderung, herrührend von der Bildung des Wassers | = 22,8 |
| Erzeugtes kohlensaures Gas | = 11,2 |
| Rückständiges Sauerstoffgas | = 6,4 |

Nach Abzug der 17,6 von 29,3 blieben als Sauerstoffgas, welches zur Bildung des Wassers diente, zurück = 11,7.

*II. Analyse eines Gases aus der Grube Eppleton Jane, Flötz Hutton, Kohlengrube Hetton, gesammelt in einer Tiefe von 175 Klaftern unter der Oberfläche.*

Beobachtetes spec. Gew. = 0,78.

Dieses Gas war ganz frei von Kohlensäure. 2 Versuche mit Stickstoffoxyd zeigten beide die Anwesenheit von 4,6 p.C. Sauerstoff an, welche 23 Maass Luft entsprechen. Die Analyse zeigte die Gegenwart von 50 p.C. reiner Sumpfluft an, indem sie 27 p.C. als Stickstoff zurückliessen, ohne den, welcher bereits als atmosphärische Luft betrachtet wurde.

Von diesem Gase wurden 11 Maass, welche 0,5 Sauerstoff enthielten, mit 28 Sauerstoffgas verbrannt, welche 26,9 reines Sauerstoffgas enthielten.

Verlust, herrührend von der Bildung des Wassers = 10,5
Erzeugte Kohlensäure = 5,5
Rückständiges Sauerstoffgas = 16,4
Nach Abzug der 5,5 + 16,4 = 21,9 von 27,4 bleiben übrig als Sauerstoffgas, welches zur Bildung von Wasser diente — 5,5.

Ein Gasgemenge, welches aus 50 Maass reiner Sumpfluft, 23 atmosphärischer Luft und 27 Stickstoff bestand, sollte ein spec. Gew. von 0,7724 haben, da 0,5595 + 0,5 + 0,23 + 0,9727 + 0,27 = 0,7724 sind.

Die erste der vorhergehenden Analysen bietet ein Beispiel dar, wo der Verlust von Kohlenstoff entschieden war. Bei der zweiten und dritten, wie bei der ganzen Reihe der gelungenen Analysen, kann das kohlensaure Gas als genau gleich der Hälfte der Condensation betrachtet werden, welche von Wasserbildung herrührt, und als enthaltend die Hälfte des Sauerstoffes, welcher zur vollständigen Verbrennung erfordert wird. Die Menge des vorhandenen Sumpfgases war gleich der Hälfte des Sauerstoffgases, welches zu seiner vollständigen Verbrennung erfordert wird, der Hälfte der Condensation, welche von dem gebildeten Wasser herrührt und dem Volumen der erzeugten Kohlensäure. Da diess ein gleichförmiges Resultat bei allen Ver-

suchen war, so leuchtet ein, dass die Constitution des B
baren Stoffes der schlagenden Wetter mit dem des Sumpf
oder des leichten Kohlenwasserstoffgases identisch ist. Die M
von Kohlenstoff und Wasserstoff, welche die Analyse an
beweist hinlänglich die Abwesenheit solcher Gase, wie Wa
stoff, Kohlenoxyd und ölbildendes Gas. Ihre Abwesenheit v
jedoch durch andere Verfahrungsarten bewiesen. Ein The
Gases von schlagenden Wettern wurde in einer Röhre mit
von bekannter Reinheit gemengt, und das Gemenge ½ S
lang an einem dunkeln Orte gelassen, während das Chlo
Kalkmilch absorbirt wurde. Die ursprüngliche Menge des
ses von schlagenden Wettern wurde immer wieder er
abgesehen von einem geringen Verluste, welcher blos von
schen herrührte, um das Chlor zu absorbiren. Die Abw
heit des ölbildenden Gases und des Kohlenoxydgases wurde
vermittelst Platinschwammes bewiesen. Im Jahre 1824,
nachdem die merkwürdige Wirkung des Platinschwammes
die Vereinigung von Sauerstoffgas und Wasserstoffgas von
bereiner bekannt gemacht worden war, fanden Dr. Henr
ich die hemmende Wirkung, welche Kohlenoxyd, ölbildende
und einige andere Gase dabei ausüben, und Henry zeigt
gleich, dass das Sumpfgas in dieser Hinsicht auf eine n
würdige Weise vom Kohlenoxydgase und dem ölbildenden
abweicht, da es der Wirkung des Platins kaum ein Hind
entgegensetzt. Gemäss diesen Untersuchungen folgt,
wenn schlagende Wetter blos Sumpfgas, Sauerstoffgas und S
stoffgas enthielten, hineingebrachter Platinschwamm bei
wöhnlichen Temperaturen oder selbst bis 300° F. erhitzt,
merkliche Wirkung erzeugen würde, und dass, wenn ein
ringe Menge eines explodirenden Gemenges *), welches
Maass Sauerstoffgas und 2 Maass Wasserstoffgas besteht
dem schlagenden Wetter hinzugesetzt würde, Platinschw
eine Bildung von Wasser bewirken sollte, welche der M
des auf diese Weise hineingebrachten explodirenden Gem
entspricht, ohne Kohlensäure zu erzeugen. Aber wenn
lenoxyd oder ölbildendes Gas anwesend wären, so würde l

*) Unter dem Ausdrucke explodirendes Gemenge verstel
von nun an ein Gemenge, welches aus 1 Maass Sauerstof
Maass Wasserstoffgas besteht.

tinschwamm bei Anwendung einer geringen Menge des ex-
direnden Gemisches gar nicht wirken, bei Anwendung von
sem Platinschwamm aber, oder wenn das explodirende Ge-
nge in reichlicher Menge hineingebracht würde, so müsste
h eben sowohl Kohlensäure als Wasser bilden.

Um diese Thatsachen auf den vorliegenden Fall anzuwen-
, wurden einige sehr wirksame Platinkugeln von der Grösse
er Erbse aus einem Gemenge von Pfeifenthon, Platinschwamm
l Platinsalmiak gemacht, indem die Substanzen mit Wasser
gerührt wurden, so dass sie eine bildsame Masse bildeten,
lche, nachdem sie ihre erforderliche Grösse und Gestalt er-
ten hatte, gelinde getrocknet und einen Augenblick vor dem
throhre *) geglüht wurde. Diese Kugeln wurden in das
sgemenge über Quecksilber gebracht, bald kalt und bald warm,
oder 20 Minuten nach dem Glühen. Ihre Wirkung auf alle
oben des Gases der schlagenden Wetter zeigte bei den schla-
nden Wettern ganz denselben Charakter, mochte nun zuvor
uerstoff zugesetzt sein oder nicht. Die Platinkugeln waren,
mochten kalt oder warm sein, ganz ohne Wirkung. Wurde
vas von dem explodirenden Gemenge zu den schlagenden
ettern zugesetzt, so wirkten die Platinkugeln leicht mit völliger
irke. Ich will einige Beispiele anführen:

*Mit dem Gase der schlagenden Wetter aus dem Yardkoh-
lenlager, Kohlengrube Burraton, dessen spec. Gew.
0,600 war.*

Mit 46,5 Maass dieses Gases und 12,5 des explodirenden
emenges veranlasste eine fast kalte Platinkugel in 10 Minuten
ie Volumenverminderung, welche 12 Maass betrug.

Bei einem zweiten Versuche betrug der Verlust in 10 Mi-
ten 13,6 in einem Gemenge von 49 Maass des Gases schla-
nder Wetter und 14,1 des explodirenden Gemenges.

*Mit dem Gase der schlagenden Wetter aus dem Kohlen-
ger von Bersham, Kohlengrube Wallseed, dessen spec. Gew.
0,6024 betrug.*

In einem Gemenge, welches aus 34,3 Maass des Gases
n schlagenden Wettern und 13,1 des explodirenden Gemen-
es bestand, bewirkte eine warm hineingebrachte Platinkugel

*) Vor der Anwendung wurden die kleinen Kugeln immer geglüht.

in 6 Minuten eine Volumenverminderung, welche 12,4 Maass betrug.

Bei 43,5 Maass desselben Gases und 22,9 des explodirenden Gemenges betrug der Verlust in 8 Minuten 21,7, wobei die Platinkugel warm hineingebracht wurde.

Bei 55 Maass desselben Gases und 7 des explodirenden Gemenges bewirkte eine kalte Platinkugel in 6 Minuten einen Verlust von 6,3.

Bei andern Gasen war die Wirkung eben so schnell, indem fast das ganze explodirende Gemenge binnen 1' oder 2 Minuten nach dem Hineinbringen der Platinkugel, sie mochte nun warm oder kalt sein, verschwand. In keinem Falle zeigte Barytwasser, welches sogleich darauf hineingebracht wurde, in dem Rückstande eine Spur von Kohlensäure.

Wurde zu einem Exemplare des Gases von schlagenden Wettern Wasserstoff zugesetzt, so zeigte die Wirkung des Platins immer die Anwesenheit atmosphärischer Luft an. War die Menge der Luft geringe, so erfolgte natürlich die Wirkung des Platins langsam. Auch zeigte es in diesem Falle die Menge der vorhandenen Luft nicht mit Genauigkeit an, indem sich ein Theil Sauerstoff nicht mit Wasserstoff verband. So zeigte bei den schlagenden Wettern aus dem Yardkohlenlager, Kohlengrube Burraton, Stickstoffoxyd die Anwesenheit von 6,2 p.C. atmosphärischer Luft an, und Platin blos 3,3 p.C. Bei dem Gase aus dem Lager von Bersham, Kohlengrube Wallseed, zeigte Stickstoffoxyd die Anwesenheit von 9 p.C. atmosphärischer Luft an, während das Platin bei einem Versuche blos 5 p.C., bei einem zweiten 8,5 p.C. und bei einem dritten blos 6 p.C. angab. Es erhellt daher, dass das Sumpfgas die Wirkung des Platins bis auf einen gewissen Grad hindert. Wenn aber die schlagenden Wetter reichlich mit Luft gemengt waren, dann wirkte das Platin ungehindert, und ich fand, dass unter diesen Umständen die Angaben von Platin mit denen von Stickstoffoxyd übereinkamen. So zeigten z. B. bei schlagenden Wettern aus dem untern Hauptkohlenlager, Kohlengrube Killingworth, deren spec. Gew. 0,8[illegible] war, Platin und Wasserstoff 9,4 p.C. Sauerstoff an, welche 46,5 atmosphärischer Luft entsprechen, und bei 2 Versuchen mit Stickstoffoxyd wurde ganz dasselbe Resultat erhalten. Es kann daher eine Platinkugel angewendet werden, um die atmo-

sphärische Luft in den schlagenden Wettern zu bestimmen, selbst wenn ihre Menge gering ist, indem zuerst das Gas mit einer bekannten Menge atmosphärischer Luft verdünnt, oder die Wirkung des Platins durch Zusetzen eines explodirenden Gemenges verstärkt wird.

Für diejenigen Chemiker, welche mit der Wirkung des Platins auf Gasgemenge praktisch vertraut sind, wird ohne Zweifel der oben angeführte Beweis hinsichtlich des Freiseins der schlagenden Wetter an Wasserstoffgas, Kohlenoxydgas, ölbildendem Gas, Schwefelwasserstoffgas und ähnlichen brennbaren Gasarten ganz befriedigend sein. Bei mir liessen sie auch nicht den Schatten eines Zweifels daran zurück. Diejenigen, welche mit solchen Untersuchungen nicht vertraut sind, mögen es sich gesagt sein lassen, dass sie bei Wiederholung meiner Versuche gewiss nicht dieselben Erscheinungen beobachten werden, wenn sie nicht sehr darauf bedacht sind, reine Gase zu haben und Platinkugeln von voller Wirksamkeit anzuwenden. Der Einfluss des Platins auf Gase wird durch solche sehr geringfügige Umstände modificirt, dass ein kleiner Umstand eine Platinkugel ganz unwirksam machen kann, welche unter andern Umständen kräftig gewirkt haben würde.

Wenn ich Stickstoffoxyd zur Bestimmung des Sauerstoffgehaltes der schlagenden Wetter gebrauchte, bediente ich mich Dalton's Methode, die in Dr. Henry's *Elements of Chemistry* angegeben ist. Eine gemessene Menge des Gases von schlagenden Wettern wurde über Wasser zu dem Stickstoffoxyd zugesetzt, welches in einer graduirten Röhre von $\frac{1}{2}$ Zoll Weite enthalten war, ohne zu schütteln. Die Volumenverminderung hatte ihr Maximum in 5 oder 6 Minuten, und im Allgemeinen noch eher erreicht. Von dem Gesammtverluste wurden $\frac{10}{27}$ als Sauerstoff berechnet. Diess Verfahren ist nicht ganz genau, aber die Resultate waren zu meinem Zwecke genau genug, da sie durch die Wirkung des Platins, durch die Analyse des Gases vermittelst der Detonation mit Sauerstoff und durch das spec. Gew. der Gase controlirt wurden. Ehe ich mich jedoch gänzlich auf dieses Verfahren verliess, wendete ich es bei der Analyse von Gasgemengen an, welche bekannte Mengen von Sauerstoffgas enthielten. Als ich es zu der Analyse der atmosphärischen Luft gebrauchte, zeigte es 20,4 Sauerstoff an. Als ich

die atmosphärische Luft und Stickstoffoxyd schüttelte, nachdem sie in dieselbe Röhre gebracht worden waren, war die Volumenverminderung sehr bedeutend. Bei einer Probe von Stickstoffgas, zu der viel atmosphärische Luft zugelassen worden war, so dass das ganze Gemenge 3 p.C. Sauerstoff enthielt, zeigte das Stickstoffoxyd 3,3 p.C. Sauerstoff bei einem Versuche und 3,2 bei einem zweiten an. Mit Stickstoff, welcher 3,6 p.C. Sauerstoff enthielt, zeigte Stickstoffoxyd bei einem Versuche 4,4, und bei einem zweiten Versuche 4,1 p.C. Sauerstoff an. Mit Stickstoffgas mit 4,7 p.C. Sauerstoff zeigte Stickstoffoxyd 4,7 p.C. bei einem Versuche und 5,2 bei einem zweiten an. Mit Stickstoff, der 7,3 p.C. Sauerstoffgas enthielt, zeigte Stickstoffoxyd 7,4 bei dem ersten und 8,4 bei dem zweiten Versuche an. Im letzten Falle wurde ein grosser Ueberschuss von Stickstoffoxydgas angewendet.

| Gruben, in denen die Gase gesammelt wurden. | Spec. Gew. | | Sumpfgas. | Luft. | Stickstoff. | Kohlensäure. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Versuch. | Berechn. | | | | |
| Kohlenlager von Bersham, Kohlengrube Wallseed . . . . | 0,6024 | 0,5991 | 91 | 9 | 0 | 0 |
| Yardkohlenlager, Kohlengrube Burraton . . . . . . . . | 0,600 | 0,5903 | 93 | 7 | 0 | 0 |
| Oberes Hauptlager, Kohlengrube Killingworth . . . . . . . | 0,6196 | 0,6236 | 85 | 8 | 7 | 0 |
| Unteres Hauptlager, Kohlengrube Killingworth . . . . . . | 0,8226 | 0,8325 | 37 | 46,5 | 16,5 | 0 |
| Des Marquis von Londonderry Kohlengrube Pensher, aus dem Lager Waste-Hutton, 125 Klaftern tief . . . . . . . | 0,966 | 0,9662 | 7 | 82 | 11 | 0 |
| Des Marquis von Londonderry Kohlengrube Pittington, Grube Adelaide, Lager Hutton, 45 Klaftern unter der Oberfläche | 0,866 | 0,8755 | 28 | 67,5 | 4,5 | 0 |
| Grube Eppleton Jane, Lager Hutton, Kohlengrube Hetton, 175 Klaftern unter der Oberfläche . . . . . . . . | 0,747 | 0,7677 | 50 | 6 | 44 | 0 |
| Blossom Pit Main Coal Seam, Kohlengrube Hetton, 100 Klaftern unter der Oberfläche . | 0,78 | 0,7724 | 50 | 23 | 27 | 0 |
| Bersham Coal Seam, Kohlengrube Jarrow . . . . . . | 0,6381 | 0,641 | 81,5 | 18,5 | 0 | 0 |
| Jarrow Colliery Seam, 11 Klaftern unter No. 9 . . . . | 0,6209 | 0,6079 | 89 | 11 | 0 | 0 |
| Bersham Seam, Kohlengrube Willington, 145 Klaftern unter der Oberfläche . . . . . | 0,7278 | 0,7175 | 68 | 28,7 | 0 | 3,3 |
| | 1 | 1 | 0 | 100 | 0 | |

Bei diesen Versuchen ist der Fehler sehr gleichförmig so, dass mehr Sauerstoff angezeigt wurde, als wirklich vorhanden war. Die Ursachen des Fehlers scheinen besonders zweifach zu sein, Schütteln und ein grosser Ueberschuss von Stickstoffoxyd. Indem ich die Wirkung ruhig erfolgen liess und einen grossen Ueberschuss von Stickstoffoxyd vermied, waren die Anzeigen bei meinen Versuchen gleichförmig und kamen der Wahrheit sehr nahe. Als ich dasselbe Verfahren auf schlagende Wetter anwendete, so fand ich, dass bei 2 oder mehr Versuchen mit demselben Gase die Angaben kaum jemals auch nur um 1 p.C. Sauerstoffgas differirten, und im Allgemeinen fand, wie bei mehreren bereits angegebenen Beispielen, bei verschiedenen Versuchen eine völlige Uebereinstimmung statt. Nachdem ich jetzt alles erwähnt habe, was nothwendig scheint, um die chemische Natur der verschiedenen Proben von schlagenden Wettern aus den Kohlengruben von Newcastle zu erläutern, so beschliesse ich diesen Bericht von der Untersuchung durch Beifügung einer tabellarischen Uebersicht von der Zusammensetzung aller der Gase, welche analysirt wurden. (S. vorhergehende Tabelle.)

Das Gas No. 12 war, wie sich ergab, unvermischte atmosphärische Luft. Hinsichtlich des in einigen Proben der schlagenden Wetter gefundenen Stickstoffes habe ich keine Bemerkungen zu machen, ausser denen, welche auch andern Chemikern leicht beifallen werden, welche, wie ich glaube, seine Gegenwart als eine einfache Folge oxydirender Processe, besonders von Schwefelmetallen, betrachten werden, welche der atmosphärischen Luft Sauerstoff entziehen.

---

## XL.

## *Ueber die Zusammensetzung des Pyrochlors.*

Von

FR. WÖHLER.

(Aus den Gött. gelehrten Anzeigen vom Hrn. Verf. mitgetheilt.)

Der Verf. hat schon früher eine Analyse des Pyrochlors von Fredrikswärn in Norwegen bekannt gemacht *). Das Re-

*) Poggend. Ann. VII, S. 417.

…r für eine Berechnung der Atom-Zusam-
…ndig; die Seltenheit des Minerals ge-
…olung der Analyse. Später wurde
…Prof. Gust. Rose in den Stand
…gebirge bei Miask in Si-
… unterwerfen *); er
…m Thorit gefun-
… verlieh. Erst
…schreibung der bei
…ineralien **), diese
…ollendet, und glaubt nun,
…inerals eine wahrscheinliche
…hatte dabei Gelegenheit, einen
…rrthum zu berichtigen, den näm-
…ure gehalten hatte, was in der That
…säure ist. Aus den weiter unten anzu-
…ten der letzteren ist zu ersehen, dass die-
… verzeihlich war. Ausserdem hat er noch ei-
…rochlor untersucht, den von Brevig in Norwegen.

1. Pyrochlor von Miask in Sibirien.

In Betreff der mineralogischen Charaktere wird auf G. Ro-
…s Beschreibung in dem nächstens erscheinenden 2. Bande sei-
ner Reise nach dem Ural verwiesen. Es wird nur bemerkt,
… dieser Pyrochlor in wohl ausgebildeten regulären Octaë-
dern von dunkelbrauner Farbe krystallisirt ist, dass er ein hö-
heres spec. Gew. als der norwegische hat, nämlich 4,320 nach
Rose, und dass er vor dem Löthrohre keine Uranreaction giebt.

Beim Erhitzen decrepitirt er zuerst und zeigt dann, noch
vor der Glühhitze, durch seine ganze Masse hindurch ein ähn-
liches Verglimmungsphänomen wie gewisse Gadolinite. 2,833
…rm. ausgesuchter Krystallstückchen verloren dabei 0,033 Was-
…r. Bei einem zweiten Versuche verloren 1,462 Mineral 0,017;
…ch beiden Versuchen also übereinstimmend 1,16 p.C. Wasser,
…lches schwach ammoniakalisch ist und keine Flusssäure enthält.
Im fein geriebenen Zustande wird der Pyrochlor durch

*) A. a. O. XXVII, S. 80.

**) A. a. O. XLVII, S. 373.

concentrirte Schwefelsäure vollständig zersetzt. Erwärmt man das Gemisch, so tritt plötzlich, bei einer gewissen Temperatur, unter Entwickelung von Flusssäuredämpfen eine sehr heftige Reaction ein und es erstarrt zu einer aufgequollenen, fast trocknen, weissen Masse. Diese Zersetzungsweise wurde bei der Analyse angewendet. Die noch saure Masse wurde mehrere Stunden lang gekocht und dadurch die Tantalsäure von den Basen getrennt. Nach dem Auswaschen wurde sie mit Ammoniumsulfhydrat und nachher im Kochen mit Salzsäure behandelt, wodurch sich ein geringer Gehalt an Zinnoxyd und Eisenoxyd zu erkennen gab. Ausserdem enthielt sie noch etwas Titansäure, wie sich aus der Reaction vor dem Löthrohre und ihrem Verhalten beim Glühen mit Kohle in Chlorgas ergab, wie weiter unten näher angegeben ist. Sie wurde nach dem Glühen gewogen.

Die abfiltrirte Auflösung wurde durch Ammoniak, und die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit durch Oxalsäure gefällt. Aus dieser letzten, vom oxalsauren Kalk abfiltrirten Flüssigkeit fällte Ammoniumsulfhydrat nach dem Concentriren durch Abdampfen noch eine geringe Menge Mangan. Alsdann wurde sie zur Trockne verdunstet, die Ammoniaksalze durch Erhitzen zerstört und die Salzmasse zuletzt im Gase von kohlensaurem Ammoniak geglüht. Sie bestand aus schwefelsaurem Natron, mit einem geringen Gehalte von Talkerde. Es konnte in ansehnlichen Krystallen erhalten werden und enthielt weder Kali noch Lithion.

Der durch Ammoniak gebildete Niederschlag war gallertartig, wie Thonerdehydrat, und anfangs farblos, färbte sich aber bräunlich beim Auswaschen. Er enthielt keine Thonerde, auch kein Uranoxyd, sondern bestand hauptsächlich aus Thorerde und Ceroxyd, mit geringen Mengen von Yttererde, Eisenoxyd und Manganoxyd.

Dieser Niederschlag wurde in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst und die Auflösung mit einem Ueberschusse einer im Sieden gesättigten Auflösung von schwefelsaurem Kali vermischt. Es entstand sogleich ein gelblicher pulveriger Niederschlag, der erst nach 2 Tagen abfiltrirt und mit einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali gewaschen wurde. Er bestand aus schwefelsaurem Thorerde- und schwefelsaurem Cer-

;ydkali. Er wurde in siedendem Wasser aufgelöst, wobei
ne geringe Menge titanhaltiger Tantalsäure zurückblieb. Die
uflösung wurde durch einen Ueberschuss von kaustischem Kali
efällt. Das gefällte Gemenge von Ceroxyd und Thorerde wurde
ich dem Glühen gewogen; es hatte eine braune Farbe. Auf
erschiedenen Wegen wurde vergebens versucht, beide Oxyde
uantitativ von einander zu trennen. Die Vermuthung, Salz-
säure werde das Ceroxyd allein ausziehen, bestätigte sich nicht;
enn es geschah entweder nur unvollständig, oder es löste sich,
ei fortgesetzter Digestion mit concentrirter Säure, auch die
anze Thorerde auf. Eben so wenig gelang es dadurch, dass
ie gemengten Oxyde in oxalsaure Salze verwandelt und nach
elindem Glühen mit Säure behandelt wurden. Indessen konnte
er grösste Theil der Thorerde auf folgende Weise in reinem
ustande erhalten werden: das geglühte Gemenge wurde durch
igestion mit concentrirter Schwefelsäure in Salz verwandelt,
i Wasser aufgelöst, wobei wieder eine geringe Menge Tan-
lsäure zurückblieb, und die saure concentrirte Lösung zum
ieden erhitzt. Da bildete sich das für die Thorerde so cha-
ıkteristische, schneeweisse, wollige, gefälltem Gips nicht un-
ınliche Coagulum von schwefelsaurer Thorerde, die abfiltrirt
nd mit siedend heissem, schwefelsäurehaltigem Wasser aus-
ewaschen wurde. In kaltem Wasser war sie vollständig lös-
ch. Die daraus durch Kali gefällte Erde war nach dem Glü-
en vollkommen weiss und besass alle übrigen Eigenschaften,
ie Berzelius von der Thorerde angegeben hat. Nach ap-
roximativen Wägungsversuchen zu schliessen, scheinen Cer-
xyd und Thorerde in dem Mineral in dem relativen Verhält-
isse ihrer Atomgewichte enthalten zu sein.

Die Flüssigkeit, woraus durch schwefelsaures Kali Thor-
rde und Ceroxyd abgeschieden waren, wurde durch kausti-
ches Kali gefällt, und der Niederschlag, der hauptsächlich aus
isen- und Manganoxyd bestand, mit kohlensaurem Ammoniak
ehandelt, welches nachher beim Kochen eine gelbliche Erde
illen liess, die entschieden für etwas cerhaltige Yttererde er-
annt wurde. Diess wurde noch ferner constatirt durch Ver-
iche mit einer grössern Menge jenes letzten Niederschlages,
er aus 7 Gr. Mineral, bei den Versuchen über die Thorerde,
rhalten war. Durch Oxalsäure wurde das Eisen ausgezogen,

die oxalsaure Yttererde dann an der Luft gelinde geglüht und in verdünnter Salpetersäure aufgelöst, wobei das Manganoxyd zurückblieb.

Was endlich den Fluorgehalt betrifft, so war seine quantitative Bestimmung am schwierigsten, und die gefundene Zahl kann nur für eine Approximation gehalten werden. Durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron scheint das Mineral weniger vollständig als durch Schwefelsäure zersetzt zu werden. Behandelt man nachher die Masse mit Wasser, so löst sich viel Tantalsäure mit auf, so dass diese Methode zur Bestimmung des Fluorgehalts nicht anwendbar schien. Die Zersetzung mit Schwefelsäure wurde daher in einer Platinretorte vorgenommen und die Flusssäuredämpfe in verdünntes kaustisches Ammoniak geleitet. Es dauert sehr lange, bis alle Flusssäure ausgetrieben ist. Die Temperatur wurde zuletzt so erhöht, dass Schwefelsäure überzugehen anfing. Das Ammoniak wurde dann in einem verschlossenen Gefäss mit aufgelöstem Chlorcalcium vermischt, und der Niederschlag von Fluorcalcium nach dem Auswaschen mit heissem Wasser geglüht und gewogen. Bei einem Versuche, welcher am besten gelang, gaben 2,722 Grm. Mineralpulver 0,185 Fluorcalcium = 0,088 Fluor.

Zur Bestimmung des Fluorgehaltes in manchen Mineralien schlägt der Verf. folgende Methode vor, die er aus Mangel an Material nicht mehr auf den Pyrochlor anwenden konnte, die ihm aber bei der Prüfung mit Flussspath den Fluorgehalt dieses letztern bis auf die erste Decimalstelle richtig gab. Man vermischt das abgewogene Mineral sehr innig mit reiner Kieselerde, füllt das Gemenge in einen kleinen, auf die Wage passenden Kolben, mischt gekochte, höchst concentrirte Schwefelsäure hinzu und verschliesst nun das Gefäss rasch mit einem Kork, durch welchen ein kleines, mit geschmolzenem Chlorcalcium gefülltes und zu einer feinen Spitze ausgezogenes Rohr luftdicht gesteckt ist. Der ganze Apparat wird nun gewogen und dann so lange einer geeigneten Temperatur ausgesetzt, als noch Fluorkieselgas weggeht. Zur Entfernung der letzten Antheile bringt man ihn zuletzt unter die Glocke der Luftpumpe. Der Gewichtsverlust, den er zeigt, ist Fluorkiesel, woraus der Fluorgehalt berechnet wird. Für jeden Ge-

ehtstheil Fluor werden 1,395 Fluorkiesel gebildet, entsteht so ein Gewichtsverlust von dieser Grösse.

2,722 Grm. Pyrochlor von Miask gaben:

| | | In 100 Th. |
|---|---|---|
| Tantalsäure | 1,834 | 67,376 |
| Thorerde, Ceroxyd | 0,358 | 13,152 |
| Kalkerde | 0,299 | 10,984 |
| Yttererde | 0,022 | 0,808 |
| Eisenoxydul | 0,035 | 1,285 |
| Manganoxydul | 0,004 | 0,146 |
| Natrium | 0,107 | 3,930 |
| Fluor | 0,088 | 3,233 |
| Wasser | 0,031 | 1,160 |
| Titansäure, Talkerde, Zinnoxyd — in nicht bestimmter geringer Menge. | | |
| | 2,778 | 102,074. |

Der Gewichtsüberschuss rührt wenigstens zum Theil da-r, dass das Ceroxyd als Oxyd gewogen und berechnet wor-n ist, während es ohne Zweifel als Oxydul im Minerale ent-lten war. Die Yttererde war nicht ganz frei von Ceroxyd d Manganoxyd. In der Zahl für die Tantalsäure ist die Ti-nsäure mit inbegriffen, deren Quantität jedoch höchstens ein ar p.C. betragen kann. Der Sauerstoff der Tantalsäure ist emlich nahe $1\frac{1}{2}$mal so gross als der Sauerstoff der Basen. atrium und Fluor werden als am wahrscheinlichsten zu Fluorna-um verbunden angenommen, wiewohl der Fluorgehalt etwas össer gefunden ist, als dieser Annahme entspricht. Indessen der Natriumgehalt ohne Zweifel zu klein gefunden worden. ach diesem Resultate scheint die Formel:

$$\mathrm{Na\,F} + \left.\begin{matrix}\dot{\mathrm{C}}\mathrm{a}_2\\ \dot{\mathrm{C}}\mathrm{e}_2\\ \dot{\mathrm{T}}\mathrm{h}_2\end{matrix}\right\}\dddot{\mathrm{T}}\mathrm{a},$$

orin ein kleiner Theil der Basen durch Manganoxydul, Eisen-ydul und Yttererde ersetzt ist, der wahrscheinlichste Aus-uck für die Zusammensetzungsweise dieses Minerals zu sein. eroxydul und Thorerde, in dem Verhältnisse ihrer Atomge-ichte angenommen, würden einen Gehalt von ungefähr 6 p.C. eroxydul und 7 p.C. Thorerde geben. Wovon die Farbe des inerals abhängt, ist nicht zu entscheiden; vielleicht von einer

Eigenschaften gemein haben, wie z. B. die gelbe Farbe in höherer Temperatur. Aus diesen Versuchen, die weiter verfolgt zu werden verdienen, scheint ferner hervorzugehen, dass die Tantalsäure, ähnlich dem Zinnoxyd, zweierlei Zustände habe, so dass man diese Modificationen bei flüchtiger Betrachtung für 2 verschiedene Metalloxyde halten könnte. Mit Uebergehung der bekannten Eigenschaften giebt der Verf. darüber folgende Beobachtungen, die sowohl mit Tantalsäure aus Pyrochlor, als auch mit Tantalsäure aus baierschem Tantalit gemacht wurden.

Beim Erhitzen bis zum anfangenden Glühen wird die Tantalsäure schön citronengelb, beim Erkalten wieder weiss, ganz so wie Titansäure oder Zinkoxyd.

In Wasserstoffgas geglüht, wird sie bläulich-schwarz, beim Erhitzen an der Luft wieder weiss. Nach der dabei stattfindenden geringen Gewichtsveränderung zu schliessen, ist diese schwarze Substanz nicht reines Tantaloxyd, sondern eine Verbindung desselben mit Tantalsäure, analog dem blauen Wolframoxyd.

Tantalsäure, die in der Glühhitze in zweifach schwefelsaurem Kali aufgelöst gewesen, und nach Auflösung der Masse in Wasser zurückgeblieben ist, enthält Schwefelsäure chemisch gebunden, die erst beim Glühen, besonders in Gas von kohlensaurem Ammoniak, weggeht. Berzelius erwähnt nicht dieses Schwefelsäuregehaltes, offenbar, weil er die so dargestellte Tantalsäure zur fernern Reinigung vor dem Glühen stets mit Ammoniumsulfhydrat behandelte, wodurch die Schwefelsäure ausgezogen wurde.

Diese schwefelsäurehaltige Tantalsäure löst sich, so lange sie noch nass ist, ziemlich leicht und in Menge in concentrirter Chlorwasserstoffsäure auf, besonders wenn man sie, damit übergossen, eine Zeit lang stehen lässt und dann Wasser zugiesst. Beim Kochen trübt sich diese Auflösung und bildet nach und nach einen weissen Niederschlag.

Aus dieser salzsauren Auflösung wird die Tantalsäure sowohl durch freie Schwefelsäure, als durch schwefelsaure Salze als ein milchweisser schwerer Niederschlag fast vollständig ausgefällt, aus einer concentrirten Auflösung sogleich, aus einer verdünnten erst nach und nach, beim Erhitzen aber sogleich. Der Niederschlag ist dieselbe Schwefelsäureverbindung wie die

durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali erhaltene Tantalsäure. Diese Fällbarkeit durch Schwefelsäure ist für die Tantalsäure ganz besonders charakteristisch.

Die schwefelsäurehaltige Tantalsäure ist in noch feuchtem Zustande in grosser Menge und sehr leicht in kaustischem Kali löslich. Sie wird daraus sowohl durch Säuren als auch durch Salmiak gefällt, durch letztern jedoch nicht vollständig. Dieser letztere Niederschlag ist tantalsaures Ammoniak. Beim Glühen ohne Luftzutritt verhält er sich ähnlich wie das wolframsaure Ammoniak: er hinterlässt, unter Wasser- und Ammoniakentwickelung, bläulich-schwarze Tantalsäure.

Wird schwefelsäurehaltige Tantalsäure mit Salzsäure übergossen und Zink hineingestellt, so löst sie sich zu einer schön blauen Flüssigkeit auf, die später dunkelbraun wird und woraus Ammoniak, im Ueberschusse zugesetzt, eine rein dunkelbraune Substanz in Flocken fällt, die ohne Zweifel Tantaloxydhydrat ist. In Berührung mit der Luft, beim Abfiltriren, Waschen und Trocknen wird es wieder vollkommen weiss. War die Tantalsäure getrocknet, so löst sie sich bei dieser Behandlung mit Zink nicht auf, wird aber blau; war sie geglüht, so bleibt sie unverändert, farblos. Diese Reaction mit Zink gab auch Tantalsäure, die durch Fällung mit Schwefelsäure aus der Auflösung von sublimirtem Tantalchlorid erhalten und mit Ammoniak behandelt worden war, die also weder Titansäure noch Wolframsäure enthalten konnte, auf diese auch nicht vor dem Löthrohre reagirte.

Ausser dem flüchtigen Tantalchlorid, welches durch Erhitzen von metallischem Tantal in Chlor erhalten wird, scheint auch eine ebenfalls flüchtige Verbindung von Tantalsäure mit Tantalchlorid zu bestehen, analog den entsprechenden Verbindungen des Chroms, Wolframs und Molybdäns. Diese Verbindung scheint stets beim Glühen eines Gemenges von Tantalsäure und Kohle in Chlor zu entstehen; denn das auf diese Weise erhaltene Sublimat hat etwas andere Eigenschaften als das direct gebildete Chlorid *). Es ist vollkommen weiss, raucht

*) Es ist um so wahrscheinlicher, dass dieses Sublimat Tantalsäure in Verbindung enthält, da man das analoge wolframsäurehaltige Chlorwolfram sehr leicht auf demselben Wege erhalten kann, nämlich durch Glühen eines Gemenges von Tungsteinpulver und Kohle

schwach an der Luft und lässt sich, ohne zu schmelzen, verflüchtigen. Sein Gas ist farblos und condensirt sich zu einer concentrisch-krystallinischen, fein strahligen, seidenglänzenden Masse. Bisweilen indessen ist es gelb und partiell schmelzbar und bildet dann ein gelbes Gas, wie wenn ihm reines Chlorid beigemengt wäre, was vielleicht von dem angewandten Verhältnisse der Kohle abhängen kann. In Wasser löst es sich unter starker Erhitzung auf, nicht klar, sondern unter Abscheidung von gallertartiger Tantalsäure. Beim Glühen entwickelt diese letztere viel salzsaures Gas. In Salzsäure löst sich das Sublimat klar auf. Diese Auflösung scheint sich von der eben erwähnten Auflösung der Tantalsäure in Salzsäure auf ähnliche Weise verschieden zu verhalten, wie sich die Auflösung des Zinnoxyds in Salzsäure anders verhält als die Auflösung des flüchtigen Zinnchlorids in Wasser. Kocht man z. B. die Auflösung des sublimirten Tantalchlorids, so entsteht erst, wenn sie concentrirt zu werden anfängt, ein weisser Niederschlag, der sich aber durch Zusatz von Wasser wieder vollkommen klar auflöst. Durch Schwefelsäure wird daraus die Tantalsäure, auch ohne Wärme, fast vollständig gefällt.

Wenn in Mineralien Tantalsäure und Titansäure zusammen vorkommen, wie es in den Pyrochloren der Fall ist, so kann man sie dadurch trennen und wenigstens approximativ der Quantität nach bestimmen, dass man das Gemenge sehr innig mit Zuckerkohle und mit Zucker mengt, glüht, sehr fein reibt, in einem Strome von trocknem Chlorgas glüht, das Sublimat in Salzsäure löst und die Auflösung durch Schwefelsäure fällt, wodurch allein die Tantalsäure gefällt wird. Denn eine Auflösung von Titanchlorid in Wasser wird nicht durch Schwefelsäure gefällt. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit kann dann die Titansäure, freilich nicht ganz frei von Tantalsäure, durch Ammoniak gefällt werden.

---

in Chlorgas. Auch das Zirkonium scheint eine ähnliche Verbindung zu bilden; denn glüht man Zirkonerde oder gepulverten Zirkon (kieselsaure Zirkonerde) mit Kohle in Chlorgas, so bekommt man ein dickes, flüchtiges, weisses Sublimat, welches sich nicht klar in Wasser, aber vollständig in Salzsäure auflöst, während doch das direct aus Zirkonium und Chlor gebildete Chlorzirkonium nicht flüchtig ist. — Diese Zersetzungsweise des Zirkons scheint selbst für die Darstellung der Zirkonerde ganz anwendbar zu sein.

# XLI.

## Ueber die entfärbenden Verbindungen des Chlors.

Von

E. MILLON.

(*Compt. rend. T. IX, p. 109.*)

Die entfärbenden Verbindungen, welche durch directe Einwirkung des Chlors auf die Alkalien gebildet werden, betrachtet man gewöhnlich als Gemenge von Chlormetallen und Salzen, welche einer eigenthümlichen Säure, der unterchlorigen Säure, angehören.

Diese Hypothese schien fest begründet durch des Hrn. Balard so höchst merkwürdige Entdeckung einer eigenthümlichen Verbindung des Chlors mit dem Sauerstoffe, welche aus 2 At. Chlor und 1 At. Sauerstoff besteht; untersucht man jedoch die Einwirkung dieser Gemenge, welche aus Chlorüren und unterchlorigsauren Salzen bestehen sollen, auf die Metallsalze der untern Abtheilungen (des Thénard'schen Systems), so bemerkt man eine Reihe von neuen Erscheinungen, welche nach der Theorie der unterchlorigen Salze unerklärbar sind und welche zu einer neuen und unerwarteten Art führen, die entfärbenden Verbindungen zu betrachten.

Wenn man auf eine frische Lösung von Chlorkalk eine Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd einwirken lässt, so erhält man einen weissen Niederschlag, welcher sich bald gelb färbt und mit immer tiefern Nüancen endlich braun wird.

In der überstehenden Flüssigkeit befindet sich nur salpetersaurer Kalk. Man hatte den weissen Niederschlag als Bleichlorür betrachtet, welches durch spätere Zersetzung des unterchlorigsauren Salzes sich in braunes Oxyd umwandelte; wenn man indessen den weissen Niederschlag, sobald er gebildet ist, abscheidet, so erkennt man sehr leicht, dass er nicht die Eigenschaften des Bleichlorürs besitzt. Er fährt fort, sich in Abwesenheit des unterchlorigsauren Kalkes zu bräunen, und zwar unter Einfluss einer höheren Temperatur. Die Analyse zeigt, dass der weisse Niederschlag und der braune 2 isomerische Zustände ein und desselben Körpers sind, welcher die Zusammensetzung $Pb\,O\,Cl_2$ besitzt. Diese Verbindung entspricht also dem brau-

nen Bleioxyde ($PbO_2$), in dem 1 At. Sauerstoff durch das Aequivalent Chlor vertreten ist. Dieselben Körper erhält man unmittelbar, wenn man einen trocknen Chlorstrom über Bleioxyd streichen lässt, welches man durch Glühen des kohlensauren Bleioxydes dargestellt hat.

Wendet man statt des salpetersauren Bleioxydes salpetersaures Eisenoxydul an, so fällt ein brauner Körper nieder, welcher alle äusseren Eigenschaften des Eisenoxyds besitzt, welcher indessen durch die Formel $F_2 O_2 Cl_2$ dargestellt wird. Es ist also Eisenoxyd ($F_2 O_3$), in welchem $\frac{1}{3}$ des Sauerstoffs durch Chlor vertreten wird, also Eisenoxydul, welches, anstatt durch Sauerstoff, durch Chlor höher oxydirt worden ist.

Auch die Manganoxydulsalze geben einen analogen Niederschlag, jedoch ist hier die Menge des aufgenommenen Chlors die doppelte, da das Mangan noch einmal so viel Sauerstoff als das Eisen aufnimmt, um vom ersten Grade der Oxydation sich in den höchsten (wo es noch keine Säure ist) zu verwandeln.

Wendet man statt der Oxydulsalze des Mangans und Eisens die Oxydsalze an, so fällt ein basisches Salz nieder, es wird eine grosse Menge Chlor entwickelt, und es scheint, dass sich dieses ausscheidet, da es in keiner höhern Oxydationsstufe den Sauerstoff vertreten kann, indem es keine höhere Oxydationsstufe giebt.

Bei den Kupferoxydsalzen tritt noch eine andere Erscheinung ein; es bildet sich ein Niederschlag, welcher bei gewöhnlicher Temperatur sich fast augenblicklich wieder zersetzt und reinen Sauerstoff entwickelt. Es ist unmöglich, sich nicht augenblicklich bei dieser freiwilligen Zersetzung der Unbeständigkeit des Kupfersuperoxyds, welches Thénard entdeckt hat, zu erinnern. In dem Augenblicke, wo sich der Sauerstoff entwickelt, fällt ein Oxychlorür zu Boden, dessen Formel der des Oxyds entspricht, indem sie $Cu_2 O Cl_2 = Cu O$ ist.

Direct kann man diese Verbindung erhalten, wenn man einen trocknen Chlorstrom über Kupferoxydul leitet, welches man mit der Spirituslampe schwach erwärmt. Das Kupferoxydul absorbirt dabei genau die Menge Chlor, welche einer Sauerstoffmenge äquivalent ist, durch die das Oxydul in Oxyd verwandelt werden würde.

Es war sehr einfach, diesen Erscheinungen eine Allge-

meinheit zu verleihen und die entfärbenden Verbindungen der Alkalien als Verbindungen zu betrachten, welche den Superoxyden entsprechen und in denen der das Superoxyd bildende Sauerstoff durch sein Aequivalent Chlor ersetzt sein würde. Die Analogie der Zusammensetzung würde dann auch in diesen beiden Classen von Körpern die Uebereinstimmung in ihren Eigenschaften zur Folge haben: es findet sich darin dieselbe Unbeständigkeit, dieselbe oxydirende Eigenschaft, dieselbe entfärbende Kraft; denn auch die alkalischen Superoxyde entfärben mit einer grossen Energie.

Diese neue Theorie musste ihre Bestätigung oder ihre Widerlegung in der Zusammensetzung der entsprechenden entfärbenden Verbindungen des Kali's und des Natrons finden.

Beide Superoxyde dieser Basen haben eine sehr verschiedene Zusammensetzung: die des Kaliums besteht aus $KO_3$ und die des Natriums, welches von Hrn. Thénard nicht genau bestimmt ist, giebt Berzelius in seinen Tabellen zu $N_2O_3$, an. Es muss also die entfärbende Verbindung des Kaliums 4mal so viel Chlor enthalten als die des Natriums.

$KO + O_2$ Kaliumsuperoxyd, entsprechend der Chlorverbindung $KO + Cl_4$,

$N_2O_2 + O_1$ Natriumsuperoxyd, entsprechend der Chlorverbindung $Na_2O_2 + Cl_2$.

Der Versuch bewies, dass das Kali die doppelte Menge Chlor absorbirt als das Natron; es hätte indessen die 4fache Menge davon absorbiren sollen. Es fand also entweder in der Theorie oder in der für das Natriumsuperoxyd aufgestellten Formel ein Irrthum statt.

Die Analyse des letztern wurde wiederholt, und man fand in der That, dass die Sauerstoffmenge, welche die Formel bezeichnete, zu gering angenommen war, und dass das Natrium 2 Aequivalente Sauerstoff aufnimmt, anstatt anderthalb, um das Superoxyd zu bilden, und dass es durch $NaO_2$ dargestellt werden kann. Die Kaliverbindung musste daher, wie es auch die Erfahrung bestätigte, die doppelte entfärbende Verbindung besitzen als die Natronverbindung. Die Theorie wurde also dadurch bestätigt und eine andere Frage der Wissenschaft berichtigt.

Die entfärbenden Verbindungen sind also keine Salze, son-

dern vielmehr *Verbindungen, welche den Superoxyden entsprechen, in denen aller Sauerstoff, der erforderlich sein würde, um das Oxyd in Superoxyd zu verwandeln, durch sein Aequivalent (Doppelatom) Chlor ersetzt ist.* Durch einen einfachen Rückschluss in der Theorie sieht man, dass die Verbindungen, welche man als Gemenge von Chlorüren und unterchlorigsauren Salzen betrachtet hat, wirklich einfache Verbindungen sind, während die unterchlorigsauren Salze, welche man als einfache Verbindungen betrachtet hat, Gemenge von Superoxyden und den Superoxyden entsprechenden Verbindungen sein würden.

Es ist natürlich vorauszusetzen, dass Brom, Jod, Schwefel und vielleicht noch andere Metalloïde analoge Verbindungen bilden werden.

---

## XLII.

## *Ueber die Auffindung sehr kleiner Mengen von Gold.*

Von

WACKENRODER.

(Vorgetr. in der Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte zu Pyrmont.)

Gelegenheit zu dieser Untersuchung gab eine alchemistische Goldtinctur, welche aus neutralem und basischem Eisenchlorid, basischem schwefelsaurem Eisenoxyd, Kupferchlorid, schwefelsaurem Bleioxyd und Goldchlorid bestand.

In der stark gefärbten Auflösung der alchemistischen Tinctur in Salzsäure brachten die für das Gold bekannten Reductionsmittel die Fällungen, wodurch sich dieses Metall auszeichnet, entweder gar nicht hervor, oder doch so zweifelhaft, dass darnach nicht mit Sicherheit geurtheilt werden konnte. Nur das Zinnchlorür mochte einigermaassen deutliche Anzeigen liefern, und so auch der Eisenvitriol, indem die erhitzte Flüssigkeit nach mehreren Stunden eine ganz kleine Menge eines rothbraunen Pulvers abgesetzt hatte. Deshalb wurden einige Versuche über die Reaction des Goldes in äusserst kleiner Menge angestellt, welche hier angeführt werden mögen.

Zur Darstellung ganz reinen und neutralen Goldchlorids

wurde reines Blattgold mit Wasser übergossen und mit Hülfe von Chlorgas aufgelöst. Die vom überschüssigen Chlor befreite Auflösung wurde nun in äusserst verdünntem Zustande angewendet, so aber, dass bei jedem Versuche dieselbe Menge von Gold in's Spiel kam.

1) Zinnchlorür färbte die Auflösung sogleich *braun*, aber erst nach mehreren Tagen hatten sich einige *braunrothe* Flocken abgeschieden. Wenn aber die Auflösung zuvor mit der 10- bis 20fachen Menge concentrirter Salzsäure versetzt worden war, so entstand durch das Zinnchlorür sogleich eine *purpurrothe* Färbung, während nach Verlauf einiger Tage die Flüssigkeit farblos geworden war und feine schwarze Flocken abgesetzt hatte.

2) Oxalsäure brachte erst nach einigem Stehen der Flüssigkeit eine blaue Färbung und deutliche Trübung derselben hervor.

3) Eisenvitriol gab augenblicklich eine Anzeige des Goldes durch die bekannte grünlich-blaue Färbung der Flüssigkeit und Fällung von braunem Goldpulver. Als die Goldauflösung zuvor mit der 10fachen Menge concentrirter Salzsäure vermischt worden, so war die Färbung der Flüssigkeit weniger deutlich, obwohl sich später etwas reducirtes Gold absetzte. Hieraus folgt, dass die Reaction des schwefelsauren Eisenoxyduls durch viel freie Salzsäure so modificirt wird, dass die Färbung sehr undeutlich werden oder in stark gefärbten Flüssigkeiten, z. B. des Eisenchlorids, ganz ausbleiben kann. In solchem Falle wird nur das Niederfallen eines braunen Pulvers aus der erhitzten und stehen gebliebenen Flüssigkeit die Gegenwart von Gold anzeigen. Indessen möchte es zur gänzlichen Fällung des Goldes immer rathsam sein, einen grossen Ueberschuss von Salzsäure zu vermeiden.

4) Die neutrale Auflösung des Goldchlorids wurde von schwefliger Säure in der Kälte nicht verändert. Beim Erwärmen der Flüssigkeit stellte sich aber sogleich eine *stark* und *schön blaue* Färbung derselben ein. Beim Kochen verschwand die Farbe und es schieden sich deutlicher feine schwarze Flokken ab. Offenbar war diese Reaction die stärkste und entschiedenste von allen. Dass weniger verdünnte Auflösungen des Goldchlorids von der schwefligen Säure grünlich-blau gefärbt werden und dann das Gold als dunkelbraunes Pulver vollständig gefällt werde, habe ich bereits in meiner „*Anleitung zur*

*qualitativen chemischen Analyse S. 191*“ angefü[illegible] muss aber hinzugefügt werden, dass selbst beim [illegible] keine Reduction des Goldes erfolgt, wenn die Flü[illegible] einen grossen Ueberschuss von Salzsäure enthält. Dieselbe Menge des oben erwähnten neutralen Goldchlorids wurde nämlich ganz und gar nicht von der schwefligen Säure verändert, als sie zuvor mit der 10fachen Menge Säure vermischt worden war. Ganz dasselbe Resultat ergab sich, als die freie Salzsäure zuvor durch Ammoniak war gesättigt worden. Auf keine Weise zeigte die schweflige Säure nun mehr das Gold an, das doch aus der neutralen Flüssigkeit mit so auffallender Färbung derselben gefällt wurde. Uebrigens bewirkte die schweflige Säure in der mit möglichst *wenig* Salzsäure gebildeten Auflösung der alchemistischen Tinctur noch eine sichtbare Reduction des Goldes, wo der Eisenvitriol und die Oxalsäure keine blaue Färbung mehr hervorbrachten.

Die der Reduction hinderliche Wirkung der freien Chlorwasserstoffsäure kann man füglich der eben so auffallenden Verschiedenheit des Schwefelwasserstoffes in seiner Wirkung auf manche Metallsolutionen vergleichen. Wenn z. B. das Zink aus seiner stark sauren salpetersauren oder salzsauren Auflösung nicht leicht durch Schwefelwasserstoff gefällt wird, so geschieht dieses doch bis zu einem gewissen Grade, wenn lange Zeit hindurch Schwefelwasserstoffgas in die Flüssigkeit hineingeleitet wird. Es lässt sich eine ganze Reihe solcher auf den ersten Blick paradox scheinender Fällungen anführen, welche sich jedoch, nach meiner Ansicht, aus einem einzigen Grunde erklären lassen. Dieser Grund ist, wie ich glaube, der, dass die Säuren sich wechselseitig neutralisiren in Bezug auf die Salzbasen, welche durch die Säuren gefällt oder aufgelöst werden. Die wechselseitige Neutralisation oder *Ausgleichung* der Säuren ist aber vorzüglich von ihrer Masse abhängig, obwohl nicht zu zweifeln ist, dass eine durch Zahlen ausdrückbare Gesetzmässigkeit dabei obwaltet, welche zu bestimmen von grossem Interesse sein würde. Wenn es z. B. bekannt ist, wie viel Salpetersäure erfordert wird, um 1 Th. schwefelsaures Bleioxyd aufzulösen, so wissen wir doch nicht, wie viel Schwefelsäure nöthig ist, das aufgelöste Bleioxydsalz vollständig wieder niederzuschlagen. Und so würde es auch Interesse gewähren, die

...st von Chlorwasserstoffsäure, welche die Reduction des ...es durch schweflige Säure verhindert, genauer zu kennen. Manche Erscheinungen dieser Art sind übrigens seltsam ...ng, um nicht zu weiterer Nachforschung zu reizen. Dahin ...hört die Fällbarkeit des Zinns aus Zinnchlorid durch Phos...orsäure, sobald Essigsäure hinzugefügt wird, und die Fäll...rkeit des Eisens aus saurem Eisenchlorid durch phosphorsau...s Natron, obwohl das phosphorsaure Eisenoxyd in Phosphor...äre auflöslich ist und freie Phosphorsäure in neutralem Ei...nchlorid keinen Niederschlag bewirkt, wenn auch Essigsäure ...nzugefügt worden. Und doch ist das phosphorsaure Eisen...yd in Essigsäure unauflöslich. Eine grosse Anzahl solcher ... sich geringfügig erscheinender, für die genaue und zuver...sige Analyse aber keineswegs unbedeutender Umstände in ...n Verhalten der Körper gegen die Reagentien habe ich so...hl in der oben erwähnten „*Anleitung*," als auch in meinen ...emischen Tabellen (4. Aufl.) angeführt. Hier mag in Betreff ... Goldes nur noch angemerkt werden, dass dieses Metall ...rch schweflige Säure ebenfalls nicht reducirt wird, wenn der ...flösung zuvor Kaliumeisencyanür hinzugefügt worden ist.

---

## XLIII.

## *...eber die Behandlung der fetten Körper ...i der Fabrication der Stearinkerzen, dem ...leichen und Härten des Talges, dem Ausziehen des Stearins und Oleïns, der Stearinsäure und Oleïnsäure.*

Von

GOLFIER - BESSEYRE.

*(Annales de Chim. et de Phys. Februar 1839. S. 151.)*

### *Einleitung.*

Den vortrefflichen Untersuchungen Chevreul's über die fet...n Körper verdanken wir die Kenntniss, dass die Talgarten, ... Fette und Oele natürliche Gemenge mehrerer Substanzen ...d, von denen die eine feste *Stearin*, die andre flüssige ...*eïn* genannt wurden. Chevreul zeigte ferner, dass bei

der Verseifung diese beiden Sub S. 191" angef... erlei-den, welche ihnen ganz versch... selbst beim ... geben. Sie werden dabei zu Säuren, we die Flü... Alkalien verbinden und mit denselben die ... Dieselbe ... Wenn man diese Seifen zersetzt, so erscheinen das ... und Oleïn nicht wieder als das, was sie vor der Verseifung waren, sie bleiben Stearinsäure und Oleïnsäure, und da die Stearinsäure sehr gut krystallisirt, so lassen sich alsdann diese beiden Körper leicht von einander trennen. Gay-Lussac und Chevreul wendeten diese Entdeckung auf die Fabrication der Kerzen an.

Die Arbeiten von Chevreul geben zwar sehr bestimmte Ansichten über die Natur der aus den fetten Körpern erzeugten Stoffe; es blieb aber noch übrig, Verfahrungsarten aufzufinden, um von ihnen verschiedene Anwendungen, deren sie fähig sind, zu machen. Ich will zuerst die Verfahrungsarten angeben, deren man sich im Grossen bediente, um das Oleïn und Stearin von einander zu scheiden. Nachher will ich so umständlich als möglich die Mittel, welche angewendet wurden, um die fetten Körper in Oleïnsäure und Stearinsäure umzuwandeln, darauf die Verfahrungsarten, um diese Säuren abzuscheiden und zu reinigen, endlich die Details im Betreff der Anwendung dieser Säuren angeben.

Nach dieser Uebersicht meiner praktischen Untersuchungen will ich immer so genau als möglich die Kosten der Verfahrungsweisen angeben.

*Verfahren zur Ausziehung des Stearins und Oleïns.*

Zuweilen gehört sehr wenig dazu, um die Trennung des in den fetten Körpern gemengten Oleïns und Stearins zu bewirken. Man weiss, dass diese Trennung durch ein sehr einfaches Mittel möglich ist. Handelt es sich von einem Fette, welches, wie Talg, Schmalz, Butter, Consistenz hat, so presst man einen Theil davon zwischen den Fingern zusammen, nachdem man ihn in mehrere Lagen von Löschpapier eingewickelt hat. Wenn die Substanz zusammengepresst werden kann, so wird das Oleïn allein absorbirt und das Stearin bleibt in dem Papiere. Das Stearin wird hierauf in ein neues Papier gebracht, damit ihm eine neue Menge Oleïn entzogen werde, und man erhält auf diese Weise sehr reine kleine Linsen von

Stearin. [illegible] Körper flüssig ist, wie die Oele, welche [illegible] Stearinkrystalle in Suspension halten, so [illegible] durch eine sehr dichte Leinwand filtriren, [illegible] überschüssige Olein durchlässt. Die Temperatur aber, bei der man arbeitet, ist nicht gleichgültig; denn, wenn sie auch nur etwas hoch ist, so hält das Oleïn zuweilen den grösseren Theil des Stearins, das man darin sucht, in Auflösung, und in diesen Fällen muss man nicht allein die Temperatur erniedrigen, sondern sie auch so lange als möglich kalt erhalten, weil das Stearin sich nicht immer sehr geschwind von dem Oleïn abscheidet. Im Allgemeinen kann man behaupten, dass der unter passenden Umständen angewendete Druck das beste Mittel ist, dessen man sich in den Fabriken zur Trennung der mit flüssigen gemengten festen fetten Körper bedienen kann.

Zuweilen sind diese fetten Körper schon von Natur ganz zum Auspressen geeignet. Ich hatte eine Probe von Palmöl, von Cocosöl und Ziegenbutter, die sich sehr gut auspressen liessen.

Um diese Trennung zu bewirken, ist es angemessen, das Stearin in Umstände zu versetzen, die seiner Krystallisation günstig sind, und in einer Menge von Fällen erzeugen dem Anscheine nach sehr unbedeutende Mittel dieses Resultat. So bewirken die Temperatur, bei der man Talg schmilzt, der Luftdruck, der Wasserdampf eine grosse Anzahl von Salzen, Säuren, Alkalien, etwas Alkohol oder ein wenig von irgend einem ätherischen Oele diese Trennung. Man kann selbst auf diese Weise die Reinigung gewisser Oele zum Ausziehen des Stearins benutzen. Aber in sehr vielen Fällen scheidet es sich in so kleinen Körnern ab, dass es sich sehr schwer pressen lässt und sich sehr leicht in Fäden durchpresst, wenn die Leinwand nicht sehr dicht ist.

Bei meinen Versuchen, um eine Kalkseife zu bereiten, habe ich natürlich den Kalk in sehr verschiedenen Verhältnissen angewendet und bemerkt, dass, wenn man einen Strom Wasserdampf in Talg streichen lässt, zu dem man in kleinen Portionen bis ungefähr 3 ℔ seines Gewichtes gebrannten Kalk zusetzt, welchen man als sehr verdünnte Kalkmilch zufügen muss, und nachher durch Schwefelsäure sättigt, der Talg sehr weiss und hart wird und sich leicht auspressen lässt. Aber die

Operation des Auspressens ist sehr schwierig. Jedoch habe ich bis auf 21,7 $\frac{0}{0}$ sehr schönes Oleïn erhalten, indem ich die Substanz in sehr dünne Kuchen zertheilte, welche ich zwei und selbst drei Tage unter der Presse liess, und indem ich sie ganz allmählig zusammenpresste. Diess ist gewiss eins der ökonomischsten Mittel, um die zur Fabrication der Lichter bestimmten Talgsorten zu bleichen und zu härten.

Ein sehr gutes Verfahren hat Lecanu angegeben. Dieses besteht darin, dass man zu dem geschmolzenen Talge Terpentinöl zusetzt und das Ganze erkalten lässt. Dadurch wird die Trennung der beiden Körper sehr gut vermittelst des Pressens bewirkt. Der einzige quantitative Versuch, den ich nach diesem Verfahren anstellte, gab 36,5 $\frac{0}{0}$ Oleïn. Es ist nachher sehr leicht, selbst die letzten Spuren des Terpentinöles, dessen Geruch nachtheilig sein würde, auf eine mit wenig Kosten verknüpfte Weise zu entziehen. Ich würde bis jetzt dieses Verfahren allen andern vorziehen, wenn mir bewiesen würde, dass die Stearinkerzen so gut wären, als die von Stearinsäure. Aber Kerzen, welche ich aus sehr reinem Stearin *) verfertigt hatte, und dieselben Dochte, welche ich zu den Kerzen von blos in der Kälte ausgepresster Stearinsäure gebrauchte, schienen mir bei weitem hinsichtlich der Intensität des Lichtes nachzustehen. Dieser Unterschied hängt von einem bei meiner Fabrication unbeachtet gebliebenen Fehler oder von der eigenthümlichen Natur der Substanz ab. Ich würde noch nicht wagen, diess zu behaupten, wenn ich nicht dadurch gehindert worden wäre, meine Untersuchungen über die Ausziehung des Stearins weiter fortzuführen.

*Verseifung der Fette, oder Umwandlung ihres Oleïns und Stearins in Oleïn- und Stearinsäure.*

Lange Zeit wurde, wie es bei den Seifensiedern der Fall ist, das Natron zur Fabrication dieser Seifen angewendet. Da aber die Erfahrung uns auf ein anderes Verfahren geleitet hat, so will ich es umständlicher beschreiben, ohne mich bei denen aufzuhalten, welche ich der Kostenersparniss halber verworfen habe.

*) Es wurde nach Lecanu's Verfahren erhalten und war bei 58° schmelzbar.

Auf 100 Th. irgend eines Fettes, mag es nun Talg, Schmalz, alte Butter oder Palmöl sein, welches jetzt sehr häufig im Handel vorkommt, nimmt man 16 oder 17 Theile gebrannten Kalk und verfährt auf folgende Weise: Man bringt den Talg mit etwas Wasser in eine hölzerne Kufe, bis auf deren Boden eine Röhre führt, welche mit einem Dampfkessel in Verbindung steht. Es ist auch von Wichtigkeit, dass der Dampf aus der Röhre in einer grossen Anzahl von Strahlen herausgeht. Diess kann leicht dadurch bewirkt werden, dass man sie entweder an ihrem Ende verschliesst und in sie ihrer ganzen Länge nach Löcher macht, oder wenn man sie in eine mit kleinen Löchern, wie eine Giesskanne, durchbohrte Büchse sich öffnen lässt. Auf diese Weise ist die Bewegung weniger heftig, und die Wärme verbreitet sich besser und gleichmässiger.

Während der Talg schmilzt, löscht man den Kalk und setzt ihm nachher eine gewisse Menge Wasser zu, um ihn in Kalkmilch umzuwandeln, die man durch ein Sieb in die Kufe giesst.

Wenn diess Alles geschehen ist, so muss der Wasserdampf ununterbrochen bis zum Ende der Operation ausströmen, deren Dauer je nach der Menge, mit der man arbeitet, verschieden ist, die aber, wenn ich mit 50 Kilogrammen arbeitete, nicht weniger als sechs Stunden dauerte. Uebrigens erkennt man sehr leicht, dass die Operation beendigt ist, daran, dass die Seife sich fast ganz körnt, und ein Aussehen erhält, ganz verschieden von dem, das sie bisher gehabt hat.

Alsdann schreitet man zur Zersetzung der Seife, und zu diesem Zwecke bringt man sie vermittelst eines grossen Schaumlöffels in eine Kufe, welche neben der stehen muss, worin man die Verseifung vorgenommen hat, und in der man eine doppelt so grosse Menge Schwefelsäure von 66°, als der angewandte Kalk betrug, mit zweimal so viel Wasser dem Umfange nach gemengt hat. In diese Kufe *) lässt man den Dampf strömen. Die Zersetzung erfolgt sogleich, und die fetten

*) Ich habe alle meine Verseifungen und Zersetzungen in derselben Kufe vorgenommen. Hätte ich mich aber gehörig mit Gefässen versehen können, so würde ich mich bei einer Operation wenigstens zweier Kufen bedient haben.

Säuren sammeln sich auf der Oberfläche des Bades, während der schwefelsaure Kalk, je nach dem Maasse, dass er sich sammelt, beständig die Oberfläche der Seifenkörner durchbricht und das Bad so gehörig bewegt, dass die Operation sehr schnell fortschreitet.

Wenn man glaubt, dass die Operation beendigt ist, so verschliesst man den Dampfhahn, und nachdem man das Ganze eine kurze Zeit ruhig stehen gelassen hat, entfernt man den fetten Körper, den man in eine Kufe giesst (z. B. die, worin man die Verseifung vorgenommen hat). Man wäscht ihn hier mit Wasser und immer vermittelst des Dampfstromes, welcher ihn erwärmt und in Bewegung setzt. Wenn eine Probe zeigt, dass die Waschung vollendet ist, so sammelt man das Product, welches man in die Krystallisationsgefässe giesst, worin man es bis zum folgenden Tage lässt. Die Substanz wird nach dem Erkalten zertheilt, um daraus Kuchen zu bilden, welche unter eine hydraulische Presse gebracht werden, wobei ich folgendermaassen verfuhr. Ich machte einen hölzernen Rahmen, welcher dieselbe Grösse und Dicke hatte, welche meine Kuchen haben sollten. Man presst nun die zertheilte Substanz vermittelst eines hölzernen Schlägels schnell in den Rahmen so sehr als möglich hinein. Nachher setzt man denselben, mit der Substanz angefüllt, auf ein auf demselben Tische befindliches Bret, welches so geschnitten ist, dass es genau in den Rahmen passt, so dass es den Zweck hat, die den Rahmen ausfüllende Substanz herauszutreiben, um sie in Gestalt eines länglichen Viereckes in die zum Voraus zugeschnittene und zu ihrer Aufnahme zusammengelegte Leinwand leicht bringen zu können.

Ich habe alle meine Versuche mit Leinwand angestellt, die zu dieser Art von Arbeit sehr ungeeignet war. Am besten eignet sich dazu ein fester Zwillich. Ich bewirkte das Auspressen in der Kälte zwischen doppelten starken Tüchern und das Auspressen in der Wärme in Säcken von Molton, welche in mehrere Lagen von Haartuch eingewickelt waren.

Die Kuchen werden also in den Hanfzwillich oder in den wollenen Stoff eingewickelt, welchen man Malfil nennt. Ich weiss, dass es Fabricanten giebt, welche den Hanfzwillich zum Pressen in der Kälte gebrauchen, und dass andere nur Malfil zu beiden

Operationen anwenden. Die Säcke werden zu dreien neben einander auf die Presse gelegt, wobei man jedoch zuvor eine Flechte von Weidenruthen auf die untere Fläche bringt. Man legt auf die drei ersten Säcke starkes Eisenblech ein, auf diese wieder ein Weidengeflecht, dann drei andere Säcke und so fort bis die Presse voll ist. Wenn diess geschehen ist, giebt man einige Kolbenstösse mit der grossen Pumpe*). Nachdem man den Cylinder bis zu einer gewissen Höhe hat aufsteigen lassen, öffnet man den Hahn, um die Presse herunter zu lassen, und auf diese Weise bringt man noch mehr Flechten, Säcke und Eisenplatten darunter. Endlich, wenn man glaubt, dass die Presse gehörig voll ist, fängt man an zu pressen. Während ein Mann die Pumpe arbeiten lässt, muss ein anderer sehr genau auf die Füllung Acht haben und beim geringsten Zufalle anhalten lassen. Die gewöhnlichsten Zufälle sind, dass die fette Substanz in Fäden hervortritt, deren Bildung man gewöhnlich aufhält, indem man die Pumpe anhält und mit den Fingern die Fäden an den Löchern zerquetscht, wo sie entstehen, als wollte man diese kleinen Löcher mit der daraus hervordringenden Substanz verstopfen. Uebrigens ist es sehr angemessen, das Pressen in der Kälte nicht zu sehr zu beschleunigen, vornehmlich anfangs. Es ist besser, einen oder zwei Kolbenstösse von fünf zu fünf Minuten zu geben und die ganze Operation auf zwei Tage zu vertheilen. Diese Zeit gewinnt man recht gut wieder durch die Qualität und Quantität der erhaltenen Producte. So fand ich im Handel Oleïnsäure, welche mir 17,3 Procent Stearinsäure gab. Wenn das kalte Pressen der Substanzen, welche dieselben erzeugten, langsamer vorgenommen worden wäre, so hätte man Produkte erhalten, wie ich sie erhielt, welche seit mehr als fünf Jahren keine Spuren von Stearin mehr absetzten.

Betrachtet man jetzt die vorhergehenden Details, so sieht man, 1) dass ich die Anwendung eines Rahmens angegeben habe, um in alle Säcke gleiche Quantitäten von Substanz zu bringen und besonders dieselbe auf eine gleichförmige Weise zu ver-

*) Ich nehme an, dass die hydraulische Presse zwei Pumpenstiefel hat, einen grossen für den Anfang des Pressens und einen kleinen zur Vollendung.

theilen, damit die Wirkungen der pressenden Oberflächen sich in einem Zustande von vollkommenem Gleichgewichte äussern, und ich darf behaupten, dass die Säcke, welche sehr häufig zerreissen, wenn man auf die Geschicklichkeit der Arbeiter sich verlässt, fast niemals zerreissen, wenn man es auf die angegebene Weise macht; 2) dass das kalte Pressen sehr langsam vorgenommen werden muss, besonders anfangs, weil man der Oleïnsäure Zeit lassen muss, sich kleine Canäle zu eröffnen, durch die sie abfliesst, und dass, wenn man das Pressen beschleunigt, die Oleïnsäure nothwendiger Weise Stearinsäure mit fortnehmen muss; 3) dass man Flechten anwendet, welche man unter die zu pressende Substanz legt, weil es angemessen ist, die Oberfläche zu vervielfältigen, durch welche die Oleïnsäure abfliessen muss; 4) dass man endlich starke Eisenbleche gebraucht (welche breit genug sein müssen, um die Seitenwände der Presse zu berühren), um den Gang der grossen Anzahl von Säcken zu leiten, welche man auf eine grosse hydraulische Presse bringt.

Wenn das kalte Pressen beendigt ist*), was gewöhnlich die Anwendung von dem Maximum der Kraft der Presse (wenn zwei Menschen nur mit Mühe die kleine Pumpe mit ihrem längeren Hebel in Bewegung setzen) und der aufhörende Abfluss der Oleïnsäure anzeigt, so dreht man den Hahn der Pumpe auf und nimmt die Kuchen heraus, um sie der warmen Pressung zu unterwerfen. Hierzu bedarf man Säcke mit doppelter Naht von Wollenzeug (Malfil).

Das warme Pressen lässt sich sehr gut mit einer verticalen Presse vornehmen, aber die Anwendung einer horizontalen Presse ist weit bequemer, ungeachtet der zahlreichen Mängel dieser Art von Pressen. Man kann aber, wenn man keine solche hat, sehr gut mit einer verticalen beim warmen Pressen auskommen, und da es unerlässlich ist, sehr geschwind zu Werke zu gehen, so bringt man von einer Seite die warmen Platten und von der andern die Säcke darauf.

Man lässt nahe bei der Presse einen eisernen Dampfbe-

*) Ich brauche nicht zu erwähnen, dass zu verschiedenen Zeitpuncten und je nach dem Maasse, dass das Herabpressen erfolgte, die Operation unterbrochen wurde, um hinreichend dicke Holzstücke an die Presse zu bringen.

hälter, der gross genug ist, um alle eiserne Platten und Filze fassen zu können. Nun haben diese eisernen Platten ungefähr drei Centimeter Dicke, und die Filze sind Blätter von einem rosshaarenen Gewebe, welches zum wenigsten eben so dick ist wie die Platten. Nachdem alle diese Materialien in den Dampfbehälter gebracht sind, stellt man die Verbindung mit dem Kessel her, so wie mit dem Kasten der Presse, und wenn das Ganze gehörig erwärmt ist, so belastet man die Presse so schnell als möglich. Zu diesem Zwecke müssen alle Säcke zuvor angefüllt, ihre Oeffnung muss gehörig über einander geschlagen werden, endlich müssen alle in Bereitschaft sein, um auf die Presse gebracht zu werden. Man zieht einen Filz hervor, schliesst darin einen Sack ein, legt das Ganze geschwind in den Kasten der Presse zwischen zwei warme Platten und fährt so fort, bis die Presse voll ist. Alsdann presst man so schnell als möglich. Man lässt das Ganze ungefähr zehn Minuten unter der Presse. Die Menge der Substanz nimmt sehr ab, ein grosser Theil schmilzt und fliesst gefärbt in den Pressenkasten ab, vermischt mit Wasser, welches die Filze geben. Der Rückstand aber ist die reinste Substanz, welche gewöhnlich eine glänzende Weisse besitzt.

Sobald man glaubt, dass die zum Pressen erforderliche Zeit verflossen ist, wird die Presse aufgeschraubt, alle Säcke so geschwind als möglich weggenommen, und je nachdem man sie wegnimmt, in einen ganz nahe dabei stehenden Kasten ausgeschüttet. Man begreift leicht, dass diese Säcke beim Ausschütten keine Schwierigkeiten darbieten, denn man erinnert sich, dass sie oben weiter als unten sind.

Die Substanz braucht alsdann, um so fein als möglich zu sein, nur noch geschmolzen und filtrirt zu werden, um sie von einigen mechanisch beigemengten Unreinigkeiten zu befreien, und sie ist alsdann sehr anwendbar zur Fabrication der Kerzen.

Was beim warmen Pressen abgelaufen ist, wird auf die so eben angegebene Weise behandelt, um gereinigt zu werden. Zuweilen jedoch, wenn die Substanz durch eine geringe Menge von Unreinigkeiten gefärbt ist, welche das Filtriren zu schwierig machen, ist man genöthigt, sie mit gehörig geglühter thierischer Kohle und mit Eiweiss zu behandeln.

Jeder meiner Säcke hatte ungefähr 20 Centimeter Länge,

20 Breite, 5 Dicke vor dem kalten Pressen und hatte nach dieser Operation deren nur 2 oder 2,5. Mein Rahmen enthielt ungefähr 4 Kilogramme von der zu pressenden Substanz. Die Säcke der warmen Presse hatten vor dem Pressen 4 bis 5 Centimeter und hatten nach demselben höchstens etwas mehr als 1 Centimeter Dicke.

*Von der Anwendung der Stearin- und Oleïnsäure.*

Lange Zeit wurden die Stearinkerzen durch Zusetzen einer gewissen Menge Wachs bereitet, das, da es eher fest wird als die Stearinsäure, die Krystallisation derselben stört, was ein bedeutender Nachtheil ist, indem die Kerzen in den Giessformen bersten, und diejenigen, welche ganz aus ihnen herauskommen, kein gefälliges Ansehen und eine Oberfläche haben, welche sich nicht leicht glätten lässt. Man hat aber bemerkt, dass, wenn man die Stearinsäure, so wie ich sie erhielt, bei der möglichst niedrigen Temperatur presst, man dasselbe Resultat erlangt, und seit der Zeit setzt man kein Wachs zu den Kerzen mehr zu.

Im Jahre 1833 wusste ich noch nicht, dass dieser Stand der Temperatur so vortheilhaft sei, und ich half demselben Nachtheile dadurch ab, dass ich zu meinen Kerzen eine gewisse Menge Stearin zusetzte, welches nach der oben angegebenen Art bereitet worden war. Nachdem ich lange Zeit Versuche darüber angestellt hatte, welche Art von Dochten vorzuziehen sei, bin ich endlich bei einer Flechte von drei Theilen aus einer Baumwolle von mittlerer Feinheit und guter Qualität stehen geblieben, welche zusammen aus ungefähr 80 Faden besteht.

Ich habe Qualitäten von Baumwolle gefunden, welche mir unmittelbar passende Dochte gaben. Im Allgemeinen aber ist man genöthigt, sie mit Substanzen zu tränken, welche geeignet sind, den baumwollenen Fäden Steifigkeit zu geben, sonst krümmt sich, wenn die Baumwolle weich und von mittelmässiger Qualität oder zu fein ist, beim Verbrennen der Docht und bildet Schnuppen. Werden aber die Dochte in ein Bad, z. B. von Schwefelsäure, getaucht, welche mit dem Achtfachen oder Zehnfachen ihres Volumens Alkohol verdünnt ist, oder in eine Auflösung von Borsäure gebracht, so bildet das brennende

Ende nur eine einfache Krümmung und behält dieselbe Dicke bei, bis es ganz in Asche verwandelt ist. Eine grosse Anzahl anderer Substanzen bewirken diese Verbesserung bei den Dochten. Am gewöhnlichsten aber gelingt es, wenn man die Dochte in eine Auflösung von Borsäure taucht, welche von dieser Säure ungefähr 3 Procent ihres Gewichtes enthält. Ich wiederhole es aber, die Art der Zubereitung ändert sich sehr je nach der Qualität der Baumwolle und dem Zustande der Reinheit der fetten Substanz.

Ich will hier ein schnelles und genaues Mittel angeben, dessen ich mich bediene, um die bei Zurichtung der Dochte erforderliche Menge von Borsäure aufzufinden. Ein Stück Flechte von bestimmter Länge zerschneide ich in mehrere Enden, die ich kalt, aber so, dass sie sich gehörig vollsaugen, das eine in eine Auflösung von 1 Procent Borsäure tauche, die anderen in Auflösungen von 2, 3, 4 Procent Borsäure, und lasse sie dann trocknen. Wenn diese Enden gehörig trocken sind, tauche ich dieselben in die zu gebrauchende Stearinsäure, nehme sie sogleich wieder heraus, und sobald ihr Erkalten ihnen gestattet, sich aufrecht zu halten, so zünde ich sie an und beobachte ihre Art zu brennen, welche fast ganz dieselbe wie bei den fabricirten Kerzen ist. Die Flechte muss etwas fest sein, jedoch nicht zu sehr. Einige Versuche geben jedoch bald eine Sicherheit in dieser Hinsicht. Auf einem Werkstuhle können mehrere Geflechte auf einmal gemacht werden. Sie werden für ein Geflechte zu 70 Fr. verkauft. Daher kostet ein Werkstuhl für zwei Geflechte 140 Fr., und in zwölf Stunden kann man 200 bis 220 Ellen machen.

Es ist mir gesagt worden, dass die geflochtenen Dochte eine Richtung haben, welche ihren Obertheil und Untertheil bestimmt. Ich habe diesen Unterschied noch nicht bemerkt.

Die Kerzen werden auf folgende Weise bereitet: Man ordnet zuerst die Giessformen, welche aus einer Legirung von Zinn und Blei gemacht sind (ich glaube beide zu gleichen Theilen). Die Spitze, welche den Obertheil der Kerze ausmacht, wird durch ein kleines Stück Messing am Untertheile der Kerze durchgesteckt. Die Giessform ist so weit, dass sie ein Giessloch bildet von einem Umfange, welcher fast dem der Kerze gleich ist. Die Dochte müssen zuvor ganz zerschnitten

und blos an einem Ende mit geschmolzener Stearinsäure benetzt werden, um die Faden von diesem Ende des Dochtes mit einander zu verbinden, damit sie nicht aus einander gehen, sondern im Gegentheil eine Nadel aufnehmen und festhalten können, welche man quer hindurchsteckt. Nachher zieht man den Docht in die Form ein. Dazu hat man ein besonderes Werkzeug, welches ein gespaltener Eisendraht ist.

Um zu bewirken, dass der Docht beim Brennen sich nicht nach einer Seite krümmt, wird der Docht vor dem Einschmelzen einige Male gedreht, so dass er sich beim Brennen allmählig umdreht.

Wenn alle Giessformen auf diese Weise vorgerichtet sind, werden sie in einen Dampfbehälter gebracht, wo sie ungefähr eine Temperatur von 55° annehmen. Anderntheils schmelzt man vermittelst des Dampfes die Stearinsäure, und wenn man an den Wänden des Gefässes, in dem man dieselbe schmelzt, bemerkt, dass sie fest zu werden anfängt, giesst man sie in die Formen, so dass sie $\frac{4}{5}$ ihrer Höhlung ausfüllen. Dieser Ueberschuss ist nothwendig, um die leeren Räume auszufüllen, welche im Mittelpuncte der Kerze durch das beträchtliche Zusammenziehen der Stearinsäure entstehen. Sobald das Giessen, und zwar bei der möglichst niedrigen Temperatur, geschehen ist, können die Giessformen auf hölzerne Latten gebracht werden, parallel mit einander geordnet, so dass sie den Formen Rinnen darbieten, auf deren Rändern ihr hervorstehender Theil hängen bleibt.

Zwei oder drei Stunden nachher kann man die Formen entfernen, die Kerzen herausnehmen, welche man durch neue Dochte ersetzt, und auf diese Weise kann man leicht täglich drei Güsse vornehmen. Wenn die Kerzen an den Formen hängen bleiben, so braucht man blos mit dem Boden der Form auf einen Tisch mässig zu schlagen, weil wegen der Weichheit der Legirung dieselbe zerbrechen könnte. Es ist besser, einen Augenblick das Ganze in den Dampfbehälter, welcher zum Giessen gedient hat, zu bringen. Dadurch wird die Form erweitert und die Kerze lässt sich dann sehr leicht herausbringen.

Indessen wäre es möglich, dass dessenungeachtet die Kerze noch nicht herausgebracht werden könnte. Die Mangel-

haftigkeit der Giessform würde alsdann der Grund davon sein, und man dürfte sie daher nicht mehr dazu gebrauchen. Wirklich geschieht es zuweilen, dass die Giessform Löcher auf ihrer innern Fläche hat, welche sich mit Substanz anfüllen und so viel Haltpuncte bilden, welche das Herausgehen der Kerze verhindern.

Sobald man die Kerzen aus ihrer Giessform herausgenommen hat, schneidet man den Giesskopf los, welchen man in einen Kessel wirft, um ihn wieder zu schmelzen, und die Kerzen werden nunmehr beschnitten. Es bieten sich hierbei verschiedene Mittel dar; 1) ein Messer, ähnlich dem, welches sonst zum Schneiden des Tabaks gebraucht wurde, eignet sich ziemlich gut dazu. Es werden aber die Kerzen damit nur einzeln geschnitten, und der unterste Theil derselben wird dadurch oft zerbröckelt; 2) ein anderes Mittel besteht darin, dass man die Kerzen in einen Kasten legt, dessen eine Seite so viel Löcher enthält, als darin nur angebracht werden können, und Alles, was darüber hervorsteht, übersteigt die Länge der Kerzen, die man mit einer Säge abschneidet. Aber auch in diesem Falle ist der Schnitt nicht sehr gut; 3) versuchte ich endlich, sie vermittelst einer Rundfeile und eines Richtscheites mit Scharnieren zu zerschneiden. Die Kerzen werden alsdann sehr gut zerschnitten, und dieses Verfahren kann zum wenigsten eben so geschwind vorgenommen werden, denn ein Arbeiter kann in zehn Stunden leicht 30,000 Kerzen schneiden, vorausgesetzt, dass dieselben bereit gehalten und diejenigen, die bereits geschnitten sind, entfernt werden.

Die Kerzen erhalten nachher eine nach der andern eine Marke, welche auf einem Blatte von Weissblech befestigt wird, das unten durch eine kleine Lampe oder selbst eine Nachtlampe erhitzt wird. Diese Platte hat die Gestalt einer Traufe, damit das, was von jeder Kerze schmilzt, wieder aufgesammelt werden kann. Diess wird zu dem Teige gebraucht, d. h. zur Zurichtung der Dochte, wovon vorher gesprochen worden ist.

Man schreitet nunmehr zum Glätten der Kerzen, indem man sie mit Flanell reibt.

Soll Stearinsäure in Broden in den Handel kommen, so muss sie einige Tage dem Thaue ausgesetzt werden. Durch

diese Operation, welche zum Zweck hat, die Säure wasserhaltig zu machen, nimmt sie etwas an Gewicht zu und wird merklich weisser. Sobald die Kerzen fertig sind, müssen sie gleichfalls dem Thau ausgesetzt werden.

---

Vorhergehende Details scheinen mir, sowohl was die Anwendung der Verfahrungsarten als den Zeitaufwand bei den verschiedenen Operationen betrifft, für jetzt die Mittel an die Hand zu geben, um Stearinkerzen auf das wohlfeilste fabriciren zu können. Dadurch, dass ich dieses Verfahren genau beobachtete, erhielt ich wenigstens Kerzen von erster Qualität, welche unter 1 Frank 25 Cent. das Pfund zu stehen kamen. Es folgt hierbei die Berechnung:

| | | |
|---|---|---|
| 25 Kilogramm geschmolzener Talg kosteten mich | | 31 Fr. — Cent. |
| und gaben | | |
| 15 Kilogr. Kerzen, erster Qualität, zu 3 Fr. das Kilogr. . . . . . | 45 Fr. — Cent. | |
| 8 Kilogr. Oleïnsäure, die wenigstens werth waren . . . . . . . . | 6 - 72 - | |
| 2 Kilogr. Verlust (sehr bedeutend) | — - — - | |
| Summe | 51 Fr. 72 Cent. | |
| Preis des Talges abgezogen | 31 - — - | |
| Bruttogewinn | 20 Fr. 72 Cent. | 20 Fr. 72 Cent. |

Unkosten bei Behandlung von 25 Kilogramm.

| | | |
|---|---|---|
| 4,25 Kilogr. gebrannter Kalk . . | — Fr. 25 Cent. | |
| 8,50 - Schwefelsäure . . . . | 1 - 70 - | |
| 7,50 - Steinkohle . . . . . . | — - 40 - | |
| Arbeit *) . . . . . . . . . . . . | — - 90 - | |
| Abnutzung der Maschinen mit Inbegriff der Tücher . . . . . . . . | — - 75 - | |
| Unvorhergesehene Kosten . . . . | — - 50 - | |
| Summe | 4 Fr. 50 Cent. | 4 - 50 - |
| | | 16 Fr. 22 Cent. |

D. h. die Stearinsäure, gehörig kalt gepresst, kostete mich 1 Fr. 91 Cent. das Kilogramm.

Es ist mir nicht möglich, die Kosten der warmgepressten Säure bestimmt anzugeben, weil die Rückstände gereinigt wer-

*) Ich berechne nur die nutzbare Zeit des Arbeiters nach der Menge Substanz, welche behandelt wird.

en müssen, deren Quantitäten sehr veränderlich sind. Man egreift daher, dass man die Kosten mit Bestimmtheit nur erst ach zahlreichen Fabricationen, die man vorgenommen hat, ıgeben kann. Daher kann ein Fabricant nur erst nach dreionatlichem Arbeiten im Grossen dieselben berechnen.

Indessen bin ich überzeugt, dass nach Berechnung aller osten der Preis der Stearinsäure nicht mehr als 20 Cent. für as Kilogramm höher zu stehen kommen kann. Wenn ich daer 30 Cent. für das Kilogramm annehme, so habe ich gewiss iese Unkosten zu hoch angeschlagen, und doch kostet mir eine reine Stearinsäure nur 2 Fr. 21 Cent. das Kilogramm. etzen wir zu diesem Preise die Unkosten für die Fabrication er Kerzen hinzu, welche Kosten im Allgemeinen von allen erzenfabricanten zu 20 Cent. auf das Kilogramm Kerzen, Paier und Bindfaden mit inbegriffen, geschätzt werden, so beagen die Kosten des Kilogramms Handelskerzen erster Qualiit 2 Fr. 41 Cent. Nun sind aber bis jetzt die Stearinkerzen rster Qualität noch nicht zu 1 Fr. 50 Cent. das Pfund verauft worden. Nehme ich diese Zahl als Verkaufspreis der ıeinigen an, so erhalten wir mehr als 20 Procent des angeegten Geldes als reinen Gewinn.

Wenn wir jetzt unsere erhaltenen Resultate wieder vorıehmen, um die Unkosten zu berechnen, so finden wir, dass

| | | |
|---|---|---|
| 00 Pfund*) Talg kosten netto und ohne Abzug 550 bis 650 Fr., und wurden in letzter Zeit zu mittlerem Preise verkauft zu . . . . . . . . . . . . . . . . . | | 620 Fr. |
| und geben (immer im Mittel) | | |
| 10 Pfund Stearinsäure, welche, in Kerzen verarbeitet, jetzt zum wenigsten einen Werth haben von 1 Fr. 50 Cent. das Pfund . . . | 915 Fr. | |
| 20 Pfund Oleïnsäure wird zum wenigsten für 42 Cent. das Pfund verkauft . . . . . . . | 134 - | |
| 0 Pfund Verlust (allzu hoch) . . . . . . . . | — - | |
| Summe | 1049 Fr. | |
| Hiervon abgezogen | 620 - | |
| Bruttoeinnahme | 429 Fr. | 429 Fr. |

*) Ich stelle diese Berechnungen nach Pfunden an, aus Rücksicht auf den herkömmlichen Gebrauch.

Unkosten bei Behandlung dieser 1000 Pfund.

| | | |
|---|---|---|
| 170 Pfund gebrannten Kalk . . . . . . . . . | 5 Fr. | |
| 340 Pfund Schwefelsäure von 66° . . . . . . . | 34 - | |
| Heizung . . . . . . . . . . . . . . . . . | 8 - | |
| Sechs Tagewerke . . . . . . . . . . . . . | 18 - | |
| Abnutzung der Maschinen mit Inbegriff der Tücher | 15 - | |
| Unvorhergesehene Kosten . . . . . . . . . . | 10 - | |
| 15 Cent. auf das Pfund für die Kosten des warmen Pressens . . . . . . . . . . . . . . . | 91 - | |
| 10 Cent. auf das Pfund für die Kosten der Verarbeitung zu Kerzen . . . . . . . . . . . | 61 - | |
| Summe | 242 Fr. | 242 Fr. |
| Reinertrag | | 187 Fr. |

D. h. 21,7 Procent des angelegten Geldes.

Bringt man den Preis für die Oleïnsäure nicht in Anschlag, so erhält man $\frac{728}{610} = 1$ Fr. 19 Cent. als Unkostenpreis für das Pfund Kerzen. Nach einem andern in dieser Abhandlung erwähnten Verfahren erhalten wir:

| | | |
|---|---|---|
| 1000 Pfund Talg kosten netto und ohne Abzug . . . . und geben: | | 620 Fr. |
| 610 Pfund Stearinsäure, die zu Kerzen verarbeitet jetzt wenigstens einen Werth von 1 Fr. 50 Cent. das Pfund hat . . . . . . . . . . . . | 915 Fr. | |
| 220 Pfund Oleïnsäure werden, 100 Pfund zu 42 Fr. gerechnet, verkauft für . . . . . . . . . . | 92 - | |
| 100 Pfund Oleïn, welches sich mit dem schönsten Oele von Klauenfett vergleichen lässt, welches zu 1 Fr. 50 Cent. und selbst zu 1 Fr. 80 Cent. das Pfund verkauft wird (ich habe die geringste Menge angenommen, die 1000 Pfund Talg geben können), ich will blos setzen zu 1 Fr. das Pfund . . . . . . . . . . . | 100 - | |
| Summe | 1107 Fr. | |
| Hiervon abgezogen | 620 - | |
| Bruttoertrag | 487 Fr. | 487 Fr. |

Unkosten bei Behandlung dieser 1000 Pfund.

| | | |
|---|---|---|
| 1) Kalk und Schwefelsäure (Seeherban) . . . | 10 Fr. | |
| Heizung . . . . . . . . . . . . . . . . | 8 - | |
| Zwei Tagewerke . . . . . . . . . . . . | 6 - | |
| Abnutzung der Maschinen . . . . . . . . | 10 - | |
| 2) Dieselben Kosten der vorigen Berechn. zusammen | 242 - | |
| Summe | 276 Fr. | 276 Fr. |
| Reinertrag | | 211 Fr. |

D. h. 23,6 Procent des angelegten Geldes. Zieht man davon den Preis der Oleïnsäure und den des Oleïns ab, so erhält man $\frac{704 \text{ Fr.}}{610 \text{ Pfund}} = 1$ Fr. 15 Cent. als Unkosten für das Pfund Kerzen.

Wenn man die Kerzen beim Publicum beliebter machen und bessere Lichter bei einer grossen Anzahl derer, die sie verbrauchen, einführen wollte, so lassen sich noch zwei Mittel anwenden, um unsre Resultate zu modificiren: 1) Man könnte Gemenge machen von warmgepresster Stearinsäure mit andrer blos kalt gepresster. Dadurch erhielte man sehr schöne Kerzen, die sich fast mit denen der ersten Qualität vergleichen lassen und deren Unkosten in folgendem Verhältniss vermindert werden könnten:

6 Kil. Säure zu 1 Fr. 88 Cent. = 11 Fr. 28 Cent.
4 Kil. Säure zu 2 Fr. 21 Cent. = 8 Fr. 84 Cent. } 10 Kil. = 20 Fr. 12 C.

2) Wenn man kalt genau presst, so erhält man eine sehr trockne, sehr harte Substanz, welche sehr gut brennt und von der andern nur durch einen geringen Talggeruch, den sie beibehalten hat, sich unterscheidet, und der um so schwächer sein würde, je weniger man Substanz in jeden Sack gebracht und je länger man sie auf der Presse gelassen hätte, und da nach diesem Verfahren die Kerzen nur 2 Fr. 8 Cent. das Kilogramm zu stehen kommen würden, so könnte man den Verkaufspreis erniedrigen.

Ich weiss nicht, ob es wirklich vortheilhaft ist, russischen Talg vorzugsweise vor dem französischen zu kaufen, weil, da ich Gelegenheit hatte, einige Proben von diesem Talge zu behandeln, ich ihn fetter und weniger feste Substanz gebend befunden habe, und weil in den Jahren 1835 und 1836 zwei meiner Freunde die Güte hatten, mir jeder eine nähere Berechnung von den Unkosten dieser Talgsorten zu Paris zu liefern. Er fand sich, dass vom französischen Talg 100 Kilogr. 120 Fr. und von russischem Talg 122 Fr. gekostet haben würden.

Wenn die Oleïnsäure ausgezogen worden ist, wie ich es vorher angegeben habe, so wird sie einige Zeit auf guten Fässern ruhig stehen gelassen, nachher durch sehr dichte Stoffe filtrirt. In diesem Zustande ist sie bis jetzt gewöhnlich zum Verfälschen anderer Oele angewendet worden, besonders derer,

welche von Natur einen starken Geruch besitzen, um den Talggeruch, welcher die Oleïnsäure charakterisirt, zu verbergen. Sie wird auch direct unter dem Namen Talgöl (zu 65 und 70 Cent. das Pfund) verkauft, an Goldarbeiter, Plattirer, Knopffabricanten und im Allgemeinen an alle Gewerbsleute, welche vor der Lampe zu löthen haben. Würde dieser Gebrauch allgemein eingeführt, so würde der Verbrauch der Oleïnsäure sehr beträchtlich sein, und diess lässt sich leicht bewirken, weil die Löther bei ihr eine eben so grosse Hitze bei beträchtlich geringerem Preise im Vergleich mit dem des Rüböles*) erlangen können.

Die Oleïnsäure kann in weit grösseren Massen zur Fabrication der Seifen angewendet werden. Alsdann aber ist es angemessen, um harte Seifen zu erhalten, sie mit andern Oelen oder Fetten oder Harzen, welche so sehr als möglich von ihren ätherischen Oelen gereinigt sind, zu mengen und mit Natron zu verseifen.

Wenn das Oleïn bei seiner Bereitung langsam und allmählig gepresst wurde, so ist es sehr flüssig, vollkommen durchsichtig und besitzt eine hellgelbe Farbe. Ehe man es in den Handel bringt, muss man es mit alkalisirtem Wasser waschen, damit es nicht eine geringe Menge Schwefelsäure zurückhält, welche es zum Einschmieren der Maschinen ungeeignet machen würde.

*) Ich will hierbei erwähnen, welches Mittel ich von einem meiner Freunde habe anwenden sehen, um sich bei der Oleïnsäure eine Flamme zu verschaffen, welche heiss genug war, um sehr dicke Stücke von Goldschmiedsarbeit zu löthen. Er ordnete vor der Blasebalgsröhre seiner Schmiede Stücken Koak dergestalt, dass sie einen Schwibbogen bildeten, in dessen Mittelpunct sich die Blasebalgsröhre befand, und im Augenblicke des Löthens richtete er auf dieses glühende Koak einen kleinen Strahl Oleïnsäure, welcher sich entzündete und vermittelst des Blasebalges eine schöne Flamme bildete, welche von verschiedener Länge von 0,3 M. bis 0,5 M. war.

# XLIV.

## *Technisch-chemische Untersuchung eines fetten Bergtheers aus der Umgegend von Verden.*

Von

W. A. LAMPADIUS.

Das zu dieser Untersuchung verwendete Bergtheer, welches mir durch Hrn. Kaufm. Schädler aus Hamburg eingehändigt wurde, findet sich in den Ebenen ohnweit Verden in der Gestalt von kleinen Kügelchen in bedeutender Menge in dem Sande des aufgeschwemmten Landes. Genauere Data über dessen Vorkommen und zu bewerkstelligende Gewinnung sind mir zu weiterer Mittheilung in diesem Journale zugesagt worden. Da dieses Theer sich bei meiner Untersuchung als eine eigenthümliche Varietät zeigte, so halte ich die nachstehende Prüfung und deren Resultate des Abdrucks in diesem der praktischen Chemie gewidmeten Journale würdig.

### *A. Aeusseres Verhalten des Bergtheeres.*

Es erschien von *schwarzbrauner Farbe*, hatte die Consistenz eines *dicken Syrups*, dessen Fäden sich *durchsichtig* zeigten, war von klebriger Beschaffenheit und hatte einen eigenthümlichen, durchdringenden, von dem des Steinöles ganz verschiedenen Geruch. Es sank im Wasser nieder und zeigte ein spec. Gew. =1,150. Auf Papier gestrichen, trocknete es, bei der Sommerwärme im Freien erhalten, zuerst nach 10 Wochen so weit aus, dass es nicht mehr bei dem Anfühlen klebte, sondern sich in eine nicht ganz brüchige, ziemlich elastische Masse umänderte. Bei 40—45° R. wurde dieses Theer dünnflüssig und warf bei dem Einschmelzen kleine Bläschen, wenn die Temperatur zu der des siedenden Wassers gesteigert wurde. In einem Glaskolben, welchen man durch Verdünstung von Schwefeläther eine Kälte von 5° R.—0 verschaffte, wurde das Theer nicht fest, sondern nur etwas zäher von Consistenz.

### *B. Chemisches Verhalten des Bergtheers.*

1. *Wasser* äusserte weder in der Kälte noch bei dem Sieden einige Wirkung auf dieses Theer. Es blieb farblos,

*v. Wöhler. B. 3. Abth. 2. S. 1128)* durch folgen[...] thümlichkeiten:

a) Es schwimmt nicht auf dem Wasser, sondern sinkt in demselben zu Boden.

b) Es trocknet weit schwerer ein als die bekannteren Bergtheersorten aus Persien, Frankreich und von andern Orten.

c) Es wird nicht wie jene fest und brechbar in der Kälte.

d) Es hinterlässt bei der Destillation kein asphaltähnliches Schwarzharz, sondern der nach der Abziehung der Oele verbleibende Rest ist kohliger Art, wie bei der Destillation fetter Oele.

e) Es unterscheidet sich durch einen eigenthümlichen, fast zwiebelartigen Geruch und Geschmack.

Allem diesem zufolge nenne ich das untersuchte Theer *fettiges* und das bekanntere *harziges* Bergtheer.

2) In Hinsicht auf den *Gebrauch* des von mir untersuchten Bergtheers, als worauf es bei den vorstehenden Prüfungen vorzüglich ankam, bemerke ich:

a) Es kann, sowohl für sich, oder noch besser mit etwas Rüböl, Fischthran oder Schmalz, mit oder ohne Graphit versetzt, zu guten Maschinenschmieren gebraucht werden. Bei einer kleinen Probe verhielt sich ein Gemenge aus 2 Theilen Theer, 1 Theil Rüböl und $\frac{1}{2}$ Theil feinen Graphitpulvers in dieser Hinsicht ganz vorzüglich.

b) Man wird dieses Bergtheer mit Nutzen zur Bereitung von Leuchtgas verwenden können.

c) Mit Kalk und dergleichen erdigen Pulvern versetzt wird man von demselben zur Bereitung von *getheerten Papptafeln* zur Dachbedeckung, zu *Holzanstrichen*, zur Herstellung des *Pflastercements* u. d. m. Gebrauch machen können.

d) Es wird zu der Verfertigung mancher wasserdichten *Kitte* in Verbindung mit Wachs, Talg, Schwefel u. d. m. recht gut anwendbar sein.

schwimme auf dem Wasser und lasse bei der Destillation eine asphaltartige Substanz zurück.

# XLV.

## Literarische Nachweisungen.

### Annalen der Physik v. Poggendorff 1839. No. 7.

Ueber die Wirkung zwischen Platinchlorid und Aceton. V. Zeise.
Ueber die Einwirkung der Arseniksäure auf Rohrzucker. Von Elsner.
Ueber dem rothen Farbstoff in den Blüthen. Von Demselben.
Chemische Untersuchung des Miloschin. Von C. Kersten.
Chemische Untersuchung des Wolchonskoit. Von Demselben.
Ueber d. Boulangerit. V. Rammelsberg.
Ueber einen bleihaltigen Arragonit. Von Böttger.
Ueber das Carbylsulfat und die Aethionsäure. V. H. Magnus.

### Dieselben 1839. No. 8.

Chemische Notizen von Runge (Anwendung des Marmors bei Analysen. Chlorkalkprobe. Quantitative Bestimmung des Kupfers).
Ueber die Zusammensetzung der schwarzen Substanz, welche durch Einwirkung der Schwefelsäure auf Alkohol entsteht. Von Lose.

### Dieselben 1839. No. 9.

Ueber die Verbindungen der Jodmetalle mit Ammoniak. Von Rammelsberg.
Ueber die Zusammensetzung des Chlorits. Von Varrentrapp.

### Annalen der Pharmacie von Wöhler u. Liebig. XXX. Heft 1.

Bemerkungen zu Berzelius's Abhandlung über einige Fragen des Tages etc. Von Liebig.
Bemerkungen zu Rose's Abh. üb. d. Mineralkermes. V. J. Liebig.
Chemische Untersuchung der Mineralquelle zu Schwalheim bei Friedberg. Von J. Liebig.
Zusammensetzung der Mineralquelle No. XIX in Soden. Von J. Liebig.
Beiträge zur Kenntniss der Catechusäure. Von Wackenroder.

### Dieselben Heft 2.

Ueber die Substitutionstheorie. Von Berzelius.
Darstellung und Analyse des Hippursäure-Aethers. V. Stenhouse.
Ueber den Milchbranntwein. Von Schill (Gährungsfähigkeit des Milchzuckers).

*. Wöhler. B. 8. Abth. 2. S. 1198)* durch folge... *bindungen.*
thümlichkeiten:

a) Es schwimmt nicht auf de...
demselben zu Boden.

b) Es trocknet weit sch... *...ganzink.*
Bergtheersorten aus Persien...

c) Es wird nicht w... *...ener. Bd. XVII.*

d) Es hinterlässt ...
Schwarzharz, ... *...bildern. Von Schlesinger.*
bleibende Rest ...
Kohle. ... *verwandte Wissenschaften. 1837.*
... *v. Baumgartner u. v. Holger.*

... *zur Stöchiometrie. Von Richter in Pirna.*
... *ralquelle zu Kanstadt bei Stuttgart. Von Raab.*
(Diese Zeitschrift wird, einer dem Hefte beigelegten Anzeige zufolge, nicht eingehen, sondern künftig unter alleiniger Redaction des Hrn. Dr. v. Holger in zwanglosen Heften erscheinen, wovon 6 einen Band bilden. Jährlich werden ungefähr 4 Hefte erscheinen.)

*Repertorium für die Pharmacie von Buchner. Bd. XVIII. Heft 1.*

*Chemische Versuche über das ätherische Oel des Wasserfenchels. Von Frickhinger.*
*Ueber die Gegenwart eines flüchtigen Alkaloïds in der Pastinaca sativa und Cicuta virosa. Von Wittstein.*
*Chemische Untersuchung des Maikäfers. Von Wittstein.*
*Einige Bemerkungen über den Catechu. Von Reinsch.*

*Archiv der Pharmacie. August.*

*Ueber die destillirten Wässer. Von Floto.*
*Ueber Darstellung des chlorsauren Kali's. Von Otto.*

*Dasselbe. September.*

*Ueber Bestimmung des specifischen Gewichts tropfbarer Flüssigkeiten. Von Wackenroder.*
*Chemische Untersuchung der grossen Kiefernraupe. Von Müller und Rabenhorst.*
*Ueber Bereitung der Phosphorsäure aus Phosphor. Von Geiseler.*

---

## XLVI.

## *Ueber die Harze.*

Von

HEINRICH ROSE.

(Mitgetheilt vom Hrn. Verf. aus Poggend. Ann. B. 48, S. 61.)

### *Krystallisirtes Harz aus Elemi.*

Bei einer früheren Untersuchung des krystallinischen Harzes aus dem Elemi erhielt ich in 3 Analysen nicht vollkommen übereinstimmende Resultate; hinsichtlich des Kohlegehaltes gaben sie einen Unterschied von 1 p.C. *) Ich erhielt nämlich:

| | I. | II. | III. |
|---|---|---|---|
| Kohle | 83,25 | 82,85 | 82,29 |
| Wasserstoff | 11,34 | 11,24 | 11,11 |
| Sauerstoff | 5,41 | 5,91 | 6,60 |
| | 100,00 | 100,00 | 100,00. |

Es war schon seit längerer Zeit meine Absicht, die Analyse dieses Harzes zu wiederholen, um den Grund der Abweichungen in der Zusammensetzung aufzufinden. Hr. Hess fand bei einer Untersuchung des krystallinischen Harzes aus dem Elemi mehr Kohle als ich. **). In 2 Analysen erhielt derselbe:

| | I. | II. |
|---|---|---|
| Kohle | 85,36 | 85,06 |
| Wasserstoff | 11,51 | 11,54 |
| Sauerstoff | 3,13 | 3,40 |
| | 100,00 | 100,00. |

Hieraus leitet er die Formel 40C + 66H + O ab, deren berechnetes Resultat in 100 Theilen folgendes ist:

| | |
|---|---|
| Kohle | 85,66 |
| Wasserstoff | 11,53 |
| Sauerstoff | 2,81 |
| | 100,00. |

Aus Gründen, die aus dem Folgenden sich ergeben werden, habe ich eine grosse Menge von Untersuchungen über das krystallinische Elemiharz angestellt. Ich werde die Resultate

*) Poggend. Ann. Bd. XXXIII, S. 51.

**) Ebend. Bd. XLVI, S. 320.

derselben indessen nicht ganz nach der Folge, wie ich sie erhalten habe, hier mittheilen *).

Ich untersuchte zuerst das krystallinische Harz, das unaufgelöst zurückbleibt, als das Elemi mit kaltem Alkohol behandelt worden war; es wurde darauf durch 2maliges Auflösen in heissem Alkohol und durch's Erkalten der Auflösung gereinigt erhalten. Wegen der schwierigen Verbrennung desselben geschah dieselbe nicht vermittelst Kupferoxyds, sondern nach Liebig's Vorschlag, vermittelst chromsauren Bleioxyds.

0,283 Gr. des Harzes gaben 0,8725 Gr. Kohlensäure und 0,2985 Gr. Wasser.

0,2795 Gr. gaben 0,859 Gr. Kohlensäure und 0,2885 Gr. Wasser.

*) Als die Untersuchung des Hrn. Hess bekannt geworden war, unternahm auch ich die Verbrennung des Elemiharzes, welches ich nach der von Hrn. H. Rose früher angegebenen Weise gereinigt und krystallisirt hatte, und zwar mit Kupferoxyd, indem ich während der ganzen Dauer der Verbrennung Sauerstoff durch den Apparat leitete. Die Operation wurde so langsam ausgeführt, dass ich, um 3—4 Decigrm. zu verbrennen, über 2 Stunden Zeit brauchte. Hr. Hess bemerkt, dass diese Substanz äusserst schwierig zu verbrennen sei, und ich gestehe, dass sie zu denjenigen gehört, welche mir bei der Analyse die meisten Hindernisse dargeboten haben. Der hohe Kohlenstoffgehalt dieses Körpers und seine Eigenthümlichkeit, sich nahe bei der Temperatur zu zersetzen, bei welcher er schmilzt, erklären diesen Umstand.

Ich muss bemerken, dass das Harz, unter dem Mikroskope betrachtet, eine vollkommen gleichförmige Masse darbot, und lange Zeit unter der Luftpumpe über Schwefelsäure aufbewahrt worden war.

I. 0,3215 Gr. Substanz lieferten
0,995 Gr. Kohlensäure
0,336 - Wasser.

Diess entspricht 85,54% Kohlenstoff und 11,61% Wasserstoff.

II. 0,450 Gr. Substanz gaben
1,391 Gr. Kohlensäure
0,470 Gr. Wasser.

Diess entspricht 85,47% Kohlenstoff, 11,60% Wasserstoff.

III. 0,355 Gr. Substanz gaben
1,099 Gr. Kohlensäure
0,3705 Gr. Wasser.

Diess sind 85,59% Kohlenstoff, 11,59% Wasserstoff.

Diese Zahlen stimmen sehr gut mit denen, welche Hr. Hess gefunden hat, überein, wie auch mit dessen Formel, und endlich mit der von Hrn. H. Rose eben angeführten. R. F. Md.

Diess entspricht folgender Zusammensetzung:

| | I. | II. |
|---|---|---|
| Kohle | 85,25 | 84,98 |
| Wasserstoff | 11,72 | 11,47 |
| Sauerstoff | 3,03 | 3,55 |
| | 100,00 | 100,00. |

Eine andere Menge von demselben Harze wurde vermitst Kupferoxyds verbrannt, während ein Strom von trocknem perstoffgas über das erhitzte Gemenge geleitet wurde. Aus 392 Gr. des Harzes erhielt ich auf diese Weise 1,2065 Gr. hlensäure und 0,416 Gr. Wasser. Diess giebt folgende Zummensetzung in 100 Theilen:

| | |
|---|---|
| Kohle | 85,11 |
| Wasserstoff | 11,79 |
| Sauerstoff | 3,10 |
| | 100,00. |

Das untersuchte Harz zeigte sich indessen bei einer miskopischen Untersuchung nicht ganz rein und gleichartig. an konnte deutlich, ausser den ausgezeichneten Krystallen und ystallbündeln, rothe durchscheinende Körperchen darin wahrhmen, welche indessen durch nochmaliges Auflösen des Hars in kochendem Alkohol und durch Krystallisation der heisn Auflösung vollständig verschwanden. Auch wenn aus der kalteten Auflösung das darin aufgelöst gebliebene Harz durch dampfung des Alkohols bis zu einem geringern Volumen und kältung dieser concentrirten Auflösung erhalten wurde, zeigte ch dasselbe unter dem Mikroskope vollständig rein von jenen then Körpern und aus reinen Krystallen bestehend.

Krystallinisches reines Harz, durch Auflösung des unreiren Harzes in Alkohol und Abdampfung des grössten Theils s Alkohols erhalten, gab, vermittelst Kupferoxyds und Sauerffgas analysirt, folgende Resultate:

0,3515 Gr. gaben 1,086 Gr. Kohlensäure und 0,375 Gr. asser.

0,4195 Gr. gaben 1,2995 Gr. Kohlensäure und 0,449 Gr asser.

Diess entspricht folgender Zusammensetzung:

| | I. | II. |
|---|---|---|
| Kohle | 85,43 | 85,65 |
| Wasserstoff | 11,85 | 11,89 |
| Sauerstoff | 2,72 | 2,46 |
| | 100,00 | 100,00. |

Von einem reinen, krystallinischen, äusserst voluminösen Harze, zu einer andern Zeit durch eine ähnliche Behandlung erhalten, gaben 0,2865 Gr., vermittelst Behandlung mit Kupferoxyd und Sauerstoffgas, 0,887 Gr. Kohlensäure und 0,305 Wasser. Diess entspricht folgender Zusammensetzung:

| | |
|---|---|
| Kohle | 85,61 |
| Wasserstoff | 11,83 |
| Sauerstoff | 2,56 |
| | 100,00. |

Von einem reinen krystallisirten Harze, welches sich freiwillig durch Erkalten einer heissen alkoholischen Auflösung ausgeschieden hatte, gaben 0,3065 Gr. 0,951 Gr. Kohlensäure und 0,3305 Wasser. Diess giebt in 100 Theilen:

| | |
|---|---|
| Kohle | 85,79 |
| Wasserstoff | 11,98 |
| Sauerstoff | 2,23 |
| | 100,00. |

Ein reines Harz, das unter dem Mikroskop sich als aus reinen Krystallen bestehend erwies, gab bei der Verbrennung vermittelst Kupferoxyds und Sauerstoffgases folgende Resultate: 0,3205 Gr. (sehr lange im Wasserbade erhitzt, wodurch sie indessen nicht an Gewicht abnahmen) gaben 0,990 Gr. Kohlensäure und 0,3395 Gr. Wasser, oder in 100 Theilen:

| | |
|---|---|
| Kohle | 85,41 |
| Wasserstoff | 11,77 |
| Sauerstoff | 2,82 |
| | 100,00. |

Eine alkoholische Auflösung des Harzes wurde mit vielem Wasser vermischt. Der entstandene dicke Niederschlag, der langsam trocknete, zeigte sich unter dem Mikroskope als aus Krystallen bestehend, in denen nichts Fremdartiges entdeckt werden konnte. 0,4555 Gr. davon, lange im Wasserbade getrocknet, gaben bei einer Untersuchung vermittelst Kupferoxyds und Sauerstoffgases 1,394 Gr. Kohlensäure und 0,4765 Gr. Wasser. Diess giebt folgende Zusammensetzung:

| | |
|---|---|
| Kohle | 84,62 |
| Wasserstoff | 11,62 |
| Sauerstoff | 3,76 |
| | 100,00. |

Reines krystallisirtes Harz wurde in Aether in der Kälte 'gelöst, die ätherische Auflösung über Schwefelsäure bei der wöhnlichen Temperatur und dem gewöhnlichen Luftdrucke gedampft. Der erhaltene Rückstand bestand bei der mikro- )pischen Besichtigung aus Krystallen und krystallinischen Mas- ı. Im Wasserbade lange getrocknet, nahmen sie nicht an wicht ab, wenn der Aether vorher vollständig sich davon flüchtigt hatte. 0,316 Gr., vermittelst Kupferoxyds und Sauer- ffgases verbrannt, gaben 0,9645 Gr. Kohlensäure und 0,328 Gr. asser. Diess entspricht folgender Zusammensetzung in 100 Th.:

| | |
|---|---|
| Kohle | 84,40 |
| Wasserstoff | 11,53 |
| Sauerstoff | 4,07 |
| | 100,00. |

Das Resultat der beiden letzten Analysen weicht etwas von m der andern, früher erwähnten, ab. Die Ursache dieser )weichung wird sich aus dem Folgenden ergeben.

Die Resultate der übrigen Analysen stimmen mit der Zu- mmensetzung, welche Hess für das krystallisirte Harz ge- ben hat, fast überein. Ich habe indessen immer etwas Was- rstoff mehr erhalten als er, so dass die aus der Formel 40C 68H + O berechnete Zusammensetzung mehr mit den von ir angestellten Analysen übereinstimmt, als die aus der Formel )C + 66H + O abgeleitete Zusammensetzung. Eine Ver- eichung beider kann das leicht deutlich machen:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 40C | = 85,66 | 40C | 85,36 |
| 66H | = 11,53 | 68H | 11,85 |
| O | = 2,81 | O | 2,79 |
| | 100,00 | | 100,00. |

Man könnte vielleicht den Ueberschuss des Wasserstoffes us einer kleinen Menge von Feuchtigkeit, die bekanntlich schwer ı vermeiden ist, in dem von mir angewandten Kupferoxyd her- iten. Ich habe indessen alle Vorsicht getroffen, um diese zu rhüten.

Dahingegen ist es leicht möglich, dass bei den Analysen, bei welchen das Harz vermittelst Kupferoxyds und Sauerstoffgases verbrannt wurde, ein kleiner Fehler im Kohlegehalt entstehen kann. Denn bei diesen Untersuchungen, freilich erst als ich sie beinahe geendet hatte, wurde ich auf einen Umstand aufmerksam, durch welchen bei denselben der Kohlegehalt etwas höher ausfallen kann.

Es ist nicht zu leugnen, dass sich, wenn man diese Methode bei solchen organischen Körpern anwendet, welche wenig oder gar keinen Sauerstoff enthalten, bei erhöhter Temperatur leicht flüchtige Producte bilden, und bei deren Verbrennung daher, wenn sie blos vermittelst Kupferoxyds geschieht, bisweilen etwas flüchtiger, nicht vollständig oxydirter Dampf sich entwikkelt, sie vortrefflich glückt.

Es ist dabei nothwendig, dass man den bekannten Liebig'schen Apparat, welcher die Kaliauflösung zur Absorption der Kohlensäure enthält, mit einer kleinen gewogenen Röhre, welche Stücke von Kalihydrat enthält, verbindet. Die entwikkelte Kohlensäure wird zwar vollständig durch die Kalilösung absorbirt, aber das durch dieselbe strömende ganz trockene Sauerstoffgas nimmt aus derselben Wasserdampf auf. Das Gewicht der Kaliröhre vermehrt sich durch den Versuch, und zwar nicht ganz unbedeutend, oft um 0,005 Grm., bisweilen, aber seltener, auch wohl bis um 0,008 Gr. Ist die Gewichtsvermehrung grösser, so hat vielleicht durch Unvorsichtigkeit ein Spritzen der Kalilösung in dem zu sehr angefüllten Apparate stattgefunden; oder wenn dieselbe bei mehreren Analysen angewandt worden und zu viel kohlensaures Kali enthielt, so kann auch etwas nicht absorbirte Kohlensäure die Ursache dieser Gewichtsvermehrung sein.

Es ist nicht unzweckmässig, diese kleine Kaliröhre auch anzuwenden, wenn die Analyse genau nach der Liebig'schen Methode ausgeführt wird, wie diess auch schon Berzelius bemerkt hat. Durch das Durchstreichen der atmosphärischen Luft am Ende des Versuches vermehrt sich das Gewicht der Röhre ebenfalls, doch weit unbedeutender als bei Anwendung von Sauerstoffgas. Die Gewichtsvermehrung beträgt gewöhnlich zwischen 0,001 Grm. bis 0,0025 Gr., bisweilen aber auch

nur 0,0005 Gr.; sowohl bei Anwendung von Kupferoxyd als auch von chromsaurem Bleioxyd.

Wendet man nun bei der Verbrennung einer organischen Substanz Kupferoxyd an, während man einen Strom von trocknem Sauerstoffgas über das Gemenge leitet, so wird das Resultat der Analyse aus dem Grunde nicht ganz vollkommen genau, weil eine concentrirte Kalilösung eine grössere Absorptionsfähigkeit für Sauerstoffgas als für atmosphärische Luft hat. Wiederholt angestellte Versuche haben mir gezeigt, dass, wenn durch einen Apparat, in welchem man eine organische Substanz vermittelst Kupferoxyds und Sauerstoffgases zu analysiren pflegt, man statt letzteres atmosphärische Luft strömen liess, und keine organische Substanz anwandte, das Gewicht der Kalilösung zwar sich etwas verminderte, aber nur um so viel, als das der kleinen Kaliröhre sich vermehrte. Das Resultat war das nämliche, wenn während des Versuches die Röhre mit Kupferoxyd unerwärmt gelassen, oder bis zum Glühen gebracht wurde. Die Gewichtsdifferenz, wenn sie in einigen Fällen stattfand, war so unbedeutend, dass sie mit vielem Rechte nur Wägungsfehlern zugeschrieben werden konnte, denn sie betrug gewöhnlich nur 0,0005 bis 0,001 Grm. — Die atmosphärische Luft war zu diesen Versuchen durch Kalihydrat von aller Kohlensäure gereinigt worden.

Dieses Resultat bezieht sich indessen nur auf eine Kalilösung, die längere Zeit beim nicht völligen Ausschluss der atmosphärischen Luft aufbewahrt worden und daher mit derselben gesättigt war. Wendet man eine frisch bereitete oder eine verdünnte Lösung an, die kurz vor dem Versuche durch Abdampfen concentrirt worden ist, so vermehrt sich das gemeinschaftliche Gewicht der Kalilösung und der Kaliröhre, obgleich nicht sehr bedeutend. Wiederholt man indessen den Versuch und lässt zum zweiten Male durch dieselbe Kalilösung atmosphärische Luft streichen, so findet keine Gewichtsvermehrung statt.

Anders verhält sich reines Sauerstoffgas. Wird dieses unter denselben Umständen statt der atmosphärischen Luft angewendet, so findet nicht nur eine Gewichtszunahme der Kaliröhre, sondern besonders auch der Kalilösung statt, und diese Gewichtsvermehrung ist nicht ganz unbedeutend. Sie beträgt gewöhnlich 0,005 Grm.; ich habe indessen gefunden, dass sie

bisweilen, doch selten, nahe an 0,01 Grm. betragen kann, was wohl von der grössern oder geringern Concentration der Auflösung abhängt.

Wägt man die Kalilösung in dem Liebig'schen Apparate, nachdem sie bei der Analyse einer organischen Substanz, bei welcher Sauerstoffgas angewandt wurde, gedient hat, zum zweiten Male nach 24 Stunden, so hat sich das Gewicht derselben vermindert, und zwar gewöhnlich um 0,005 Gr. Nach 48 Stunden hat gewöhnlich das Gewicht derselben noch um einige Milligrm. abgenommen.

Es ist leicht möglich, dass die Analysen organischer Substanzen, bei welchen man Kupferoxyd und Sauerstoffgas angewendet hat, ganz richtig sein können, wenn man bei dem Liebig'schen Apparate zur Absorption der Kohlensäure keine Kaliröhre anbringt. Der Verlust, welchen die Kalilösung erleiden kann, wenn trocknes Sauerstoffgas durch dasselbe geleitet wird, kann durch die Gewichtszunahme compensirt werden, welche durch Absorption von Sauerstoff entsteht. Es kann diess namentlich bei den Analysen des Hrn. Hess stattgefunden haben, der bei dem von ihm beschriebenen Apparate zur Analyse organischer Substanzen die kleine Kaliröhre nicht anwendet *).

Da indessen bei genauen Analysen die Resultate so wenig wie möglich vom Zufalle abhängig sein müssen, so ist es am besten, die Anwendung des Sauerstoffgases zu vermeiden, wenn man nicht dasselbe aus der Kalilösung nach Beendigung des Versuches durch einen Strom von atmosphärischer Luft austreiben will. Enthalten die organischen Substanzen sehr wenig oder keinen Sauerstoff, geben sie bei erhöhter Temperatur leicht flüchtige Producte, oder sind sie sehr schwer zu verbrennen, so thut man wohl am besten, sich, nach Liebig's Vorschlag, des chromsauren Bleioxyds statt des Kupferoxyds zu bedienen, wodurch man, wie es mir scheint, wenn man dabei die von Liebig beschriebene Methode befolgt, die genauesten Resultate erhält. Denn bei Anwendung des chromsauren Bleioxyds entwickelt sich nur wenig Sauerstoffgas, und da zuletzt ein Strom von atmosphärischer Luft durch den Apparat geleitet

*) Poggend. Ann. Bd. XLVI, S. 179.

wird, so wird durch dieselbe der etwa absorbirt gewesene Sauerstoff ausgetrieben. — Leider stehen der allgemeinen Anwendung des chromsauren Bleioxyds die Umstände entgegen, dass die Bereitung desselben wegen des Auswaschens, auch wenn dasselbe nicht vollständig geschieht, langwierig ist, und dass man es nicht so oft von Neuem wieder zu Analysen anwenden kann, wie das Kupferoxyd, das gemeinschaftlich mit einem Strome von Sauerstoffgas angewandt worden ist.

Der Umstand, dass man bei den Analysen organischer Körper keine Rücksicht auf die Absorptionsfähigkeit einer Kalilösung für atmosphärische Luft und Sauerstoffgas genommen hat, kann, wie ich glaube, wohl zum Theil die Abweichungen in den Resultaten der Analysen erklären, welche anerkannt geschickte Chemiker bei viel Kohle enthaltenden Körpern erhalten haben, wie z. B. beim Naphthalin, worauf Berzelius aufmerksam gemacht hat *).

---

Ich habe bei der Anführung der Resultate der verschiedenen Analysen des Elemiharzes absichtlich die fortgelassen, welche von denselben sehr abweichen. Aber ich erhielt gleich im Anfange dieser Untersuchungen so wenig übereinstimmende Resultate bei Untersuchungen von ein und derselben Menge des Harzes, dass es vieler Analysen bedurfte, um die Ursache dieser Differenzen aufzufinden.

Elemiharz, durch mehrmalige Auflösung in Alkohol gereinigt und zuletzt durch Abdampfung eines Theils des Alkohols erhalten, wurde im feuchten Zustande an einem warmen Orte getrocknet, dessen Temperatur die des kochenden Wassers nicht erreichte. Das Volumen des erhaltenen Harzes war ziemlich beträchtlich. 2 Mengen davon, beide vermittelst Kupferoxyds und Sauerstoffgases zersetzt, gaben folgende Resultate:

I. 0,393 Grm. gaben 1,211 Gr. Kohlensäure und 0,418 Grm. Wasser.

II. 0,405 Grm. gaben 1,083 Grm. Kohlensäure und 0,4255 Grm. Wasser.

Diess entspricht folgenden Zusammensetzungen:

*) Poggend. Ann. Bd. XLVII, S. 200.

| | I. | II. |
|---|---|---|
| Kohle | 85,20 | 73,94 |
| Wasserstoff | 11,81 | 11,67 |
| Sauerstoff | 2,99 | 14,39 |
| | 100,00 | 100,00. |

Eben so auffallend waren die Resultate von 2 Analysen einer und derselben Menge von Harz, das sich durch Erkalten einer heissen alkoholischen Auflösung gefällt hatte und im feuchten Zustande gemeinschaftlich an demselben Orte mit dem Harze getrocknet worden war, dessen Zusammensetzung so eben angegeben wurde.

I. 0,247 Grm. des Harzes gaben 0,7195 Grm. Kohlensäure und 0,2545 Grm. Wasser.

II. 0,2145 Grm. gaben 0,564 Grm. Kohlensäure und 0,223 Grm. Wasser. Diess giebt in 100 Theilen:

| | I. | II. |
|---|---|---|
| Kohle | 80,55 | 72,75 |
| Wasserstoff | 11,45 | 11,55 |
| Sauerstoff | 8,00 | 15,70 |
| | 100,00 | 100,00. |

Diese bedeutenden Abweichungen im Kohlegehalt bei einer und derselben Menge von Harz müssen sehr auffallend erscheinen. — Alles untersuchte Harz war übrigens unmittelbar vor der Untersuchung im Wasserbade lange bei der Temperatur des kochenden Wassers getrocknet worden, wobei es übrigens nicht an Gewicht verlor.

Vergleicht man die Resultate dieser Analysen mit der berechneten Zusammensetzung, wie sie aus den oben gegebenen Formeln abgeleitet wird, so wird man sehen, dass erstere, bei welchen der procentische Kohlegehalt so bedeutend geringer ist, von letzterer darin verschieden sind, dass sie Wasserstoff und Sauerstoff, in dem Verhältnisse, um Wasser zu bilden, mehr als diess enthalten. Das Harz hat also Wasser oder die Bestandtheile desselben aus dem Alkohol aufgenommen und dasselbe so fest gebunden, dass es, lange Zeit der Temperatur des kochenden Wassers ausgesetzt, dasselbe nicht entweichen lässt.

Bei den Analysen von der einen Menge des Harzes erhielt ich bei der einen ein Resultat, welches fast ganz mit dem übereinstimmt, das ich durch andere Analysen erhalten hatte, bei der andern hingegen eine bedeutend geringere Menge von Kohle.

ergleicht man das Resultat dieser Analyse mit dem der oben
geführten Formeln, so findet man, dass, nach den Formeln
)C + 66H + O und 40C + 68H + O, zu dem Kohlenstoffe
lgende Mengen von Wasserstoff und Sauerstoff gehören:

| | | |
|---|---|---|
| Kohle | 73,94 | 73,94 |
| Wasserstoff | 9,95 | 10,26 |
| Sauerstoff | 2,43 | 2,42 |
| | 86,32 | 86,62. |

In dem einen Falle hat die Analyse 1,72 Th. Wasserstoff
d 11,96 Th. Sauerstoff; in dem andern 1,41 Th. des erstern
d 11,97 des letztern mehr gegeben. Dieses Verhältniss nä-
rt sich dem im Wasser, denn 11,96 oder 11,97 Th. Sauer-
ff nehmen 1,49 Th. Wasserstoff auf, um Wasser zu bilden,
is mit dem Resultate übereinstimmt, das sich aus der Formel
C + 68H + O ergiebt.

Vergleicht man das Resultat der folgenden Analyse mit
m der Formeln, so findet man, dass zu dem Kohlegehalt in
r gefundenen Zusammensetzung folgende Mengen von Was-
stoff und Sauerstoff gehören:

| | Nach 40C + 66H + O. | Nach 40C + 68H + O. |
|---|---|---|
| Kohle | 80,55 | 80,55 |
| Wasserstoff | 10,84 | 11,18 |
| Sauerstoff | 2,64 | 2,63 |
| | 94,03 | 94,36. |

Der Ueberschuss an Wasserstoff und Sauerstoff ist in dem
en Falle 0,61H und 5,36O, in dem andern 0,27H und 5,37O.
ist schwer, aus dem Resultate dieser Analyse einen Schluss
ziehen, da die Menge des überschüssigen Wasserstoffes zu
beträchtlich ist, und, je nachdem man die Zusammensetzung
ch der einen oder nach der andern Formel als die richtige
nimmt, zu verschieden ausfällt. Indessen 5,36 oder 5,37 Th.
uerstoff erfordern 0,67 Th. Wasserstoff, um Wasser zu bil-
1, was mit den Resultaten der Formel

40C + 66H + O

sser als mit denen der andern übereinstimmt.

Das Resultat der letzten der oben angeführten Analysen
ebt, mit den erwähnten Formeln verglichen, folgende Men-
n von Wasserstoff und Sauerstoff zu dem gefundenen Kohlen-
halte:

| | Nach 40C + 66H + O. | Nach 40C + 68H + O. |
|---|---|---|
| Kohle | 72,75 | 72,75 |
| Wasserstoff | 9,79 | 10,10 |
| Sauerstoff | 2,39 | 2,38 |
| | 84,93 | 85,23. |

Der Ueberschuss an Wasserstoff und Sauerstoff, wie ihn die Analyse gegeben hat, ist in dem einen Falle 1,76 H und 13,31 O, in dem andern 1,45 H und 13,32 O. 13,31 und 13,32 Th. Sauerstoff nehmen 1,66 Th. Wasserstoff auf, um Wasser zu bilden, was gerade das Mittel von dem Ueberschusse des Wasserstoffes ist, wie es aus den beiden Formeln abgeleitet werden kann.

Ich habe viele Versuche angestellt, um das krystallisirte Elemiharz in das mit einem geringern Kohlegehalt zu verwandeln, oder vielmehr dasselbe mit Wasser zu verbinden. Dies gelang mir auf zweierlei Weise, doch nicht mit demselben Erfolge.

Wenn ich krystallisirtes Elemiharz, in welchem ich durch das Mikroskop nichts anderes als deutliche Krystalle entdecken konnte, in so viel Alkohol heiss auflöste, dass durch's Erkalten der Auflösung keine Krystalle sich abscheiden konnten, die heisse Auflösung über Schwefelsäure unter die Luftpumpe setzte, und so schnell wie möglich die Auflösung durch ein rasches und anhaltendes Auspumpen abdampfte, so erhielt ich eine abgedampfte Masse, welche nur, wie das Mikroskop zeigte, zum Theil aus Krystallen bestand, zum Theil aber aus glasartigen Massen, von welchen man mit Bestimmtheit behaupten konnte, dass ihnen alle krystallinische Structur mangelt. Das Verhältniss zwischen den krystallinischen und den nicht krystallinischen Theilen war in der abgedampften Masse sehr verschieden. Was sich zuerst an die Wände des Gefässes beim Abdampfen abgesetzt hatte, war grösstentheils glasartig; was hingegen zuletzt beim Abdampfen des letzten Theiles der Auflösung sich am Boden des Gefässes ausschied, war meistentheils krystallinisch. Es war indessen unmöglich, die glasartigen von den krystallinischen Massen zu trennen.

Bei Wiederholung dieses Versuches erhielt ich immer die nämlichen Resultate, krystallinische und glasartige Massen, aber immer in sehr verschiedenen Verhältnissen. Diese Verschiedenheiten rühren wohl von der grössern oder geringern Ver-

önnung der Auflösung, so wie von dem schnellern oder langımern Abdampfen unter der Luftpumpe oder von andern Umänden her.

Das auf diese Weise dargestellte Harz, ein Gemenge von lasartigen und krystallinischen Theilen, verlor, im Wasserıde erhitzt, einige Procent an Gewicht; aber dieser Gewichtserlust war bei den zu verschiedenen Zeiten dargestellten Quanäten verschieden, eine Folge des verschiedenen Verhältnisses r glasartigen und krystallinischen Theile. — Der Gewichtserlust blieb übrigens derselbe, wenn auch ferner noch die Subanz lange im Wasserbade erhitzt wurde.

Zur Analyse wurden, da die verschiedenartigen Theile nur ırch mikroskopische Besichtigung von einander unterschieden, cht von einander mechanisch getrennt werden konnten, Menıngen von beiden angewandt, wie sie durch Behandlung unr der Luftpumpe erhalten worden waren. Die Resultate der nalyse waren zum Theil höchst unerwartet.

0,3595 Grm., im Wasserbade längere Zeit erhitzt, bis sie cht mehr an Gewicht abnahmen, verloren 0,095 Grm. Die haltenen 0,35 Grm. gaben bei der Verbrennung vermittelst upferoxyds und Sauerstoffgases 0,514 Grm. Kohlensäure und 3705 Grm. Wasser. Diess giebt folgendes auffallende Reıltat in 100 Theilen:

| | |
|---|---|
| Kohle | 40,61 |
| Wasserstoff | 11,76 |
| Sauerstoff | 47,63 |
| | 100,00. |

Aber mit 40,61 Th. Kohle verbinden sich nach den oben anıführten Formeln folgende Mengen von Wasserstoff und Sauerstoff.

| | Nach 40C + 66H + O. | Nach 40C + 68H + O. |
|---|---|---|
| Kohle | 40,61 | 40,61 |
| Wasserstoff | 5,47 | 5,64 |
| Sauerstoff | 1,33 | 1,33 |
| | 47,41 | 47,58. |

Der Ueberschuss an Wasserstoff und Sauerstoff ist in dem nen Falle 6,29 H und 46,30 O, im andern 6,12 H und 46,30 O. – 46,30 Sauerstoff erfordern 5,79 Th. Wasserstoff, um Wasr zu bilden, was freilich um 0,50 und um 0,33 Wasserstoff ım gefundenen abweicht, mehr aber mit dem Resultate, nach

der letzten Formel berechnet, übereinstimmt, als mit dem nach der ersten.

Die Resultate anderer Versuche sind folgende: 0,3235 Grm. Harz, auf die oben erwähnte Weise erhalten und bei der mikroskopischen Untersuchung als ein Gemenge von glasartigen und krystallinischen Massen befunden, verloren, im Wasserbade anhaltend erhitzt, 0,095 Grm. Die erhaltenen 0,314 Grm. gaben bei der Verbrennung mit Sauerstoffgas und Kupferoxyd 0,628 Gr. Kohlensäure, 55,30 p. C. Kohle entsprechend. Die Bestimmung des Wasserstoffgehaltes verunglückte.

0,320 Grm. von derselben Bereitung verloren, im Wasserbade erhitzt, 0,010 Grm. und wogen 0,310 Grm. Diese, vermittelst Kupferoxyds und Sauerstoffgases oxydirt, gaben 0,8625 Grm. Kohlensäure und 0,3275 Grm. Wasser. Diess giebt folgende Zusammensetzung in 100 Theilen:

| | |
|---|---|
| Kohle | 76,93 |
| Wasserstoff | 11,73 |
| Sauerstoff | 11,34 |
| | 100,00. |

Aus den Resultaten der beiden angeführten Analysen, von denen die eine 55,30, die andere 76,93 p.C. Kohle gegeben hat, ersieht man, in welchem verschiedenen Verhältnisse die glasartige und die krystallinische Substanz in derselben Masse gemengt sein kann.

Berechnet man nach dem Kohlegehalte der zuletzt angeführten Analyse den Gehalt an Wasserstoff und Sauerstoff, so erhält man nach den beiden Formeln für die Zusammensetzung des krystallisirten Harzes folgende Resultate:

| | Nach $40C + 66H + O$. | Nach $40C + 68H + O$. |
|---|---|---|
| Kohle | 76,93 | 76,93 |
| Wasserstoff | 10,36 | 10,68 |
| Sauerstoff | 2,52 | 2,51 |
| | 89,81 | 90,12. |

Im ersten Falle hat die Analyse einen Ueberschuss von 1,37 Th. Wasserstoff und 8,82 Th. Sauerstoff; im zweiten Falle von 1,05 Th. Wasserstoff und 8,83 Th. Sauerstoff gegeben. Indessen 8,82 und 8,83 Th. Sauerstoff erfordern 1,10 Wasserstoff, um Wasser zu bilden, was besser mit dem Resultate übereinstimmt, das aus der zweiten, als mit dem, welches aus der ersten Formel abgeleitet werden kann.

Indessen nicht immer erhält man durch Abdampfen der spirituösen Auflösung des Harzes unter der Luftpumpe ein Harz, das bei der Untersuchung einen bedeutend geringern Kohlegehalt als das krystallinische Harz giebt. Die Resultate folgender Versuche des auf die angeführte Weise erhaltenen Harzes werden diess angeben.

I. 0,3205 Grm. des Harzes, lange im Wasserbade getrocknet, wogen 0,305 Grm. und hatten also 0,0155 Grm. an Gewicht verloren. Sie gaben, mit Kupferoxyd und Sauerstoffgas oxydirt, 0,9345 Grm. Kohlensäure und 0,321 Grm. Wasser.

II. 0,3115 Grm. wogen nach dem Trocknen im Wasserbade 0,294 Grm.; diese gaben, mit Kupferoxyd und Sauerstoffgas oxydirt, 0,9035 Grm. Kohlensäure und 0,3075 Gr. Wasser. Diess entspricht folgenden Zusammensetzungen:

| | I. | II. |
|---|---|---|
| Kohle | 84,72 | 84,97 |
| Wasserstoff | 11,69 | 11,62 |
| Sauerstoff | 3,59 | 3,41 |
| | 100,00 | 100,00. |

Man sieht, dass diese Zusammensetzungen sich nicht sehr von der des reinen krystallisirten Harzes unterscheiden. Man konnte indessen bei der mikroskopischen Besichtigung in dem untersuchten Harze noch glasartige Theile neben den krystallinischen unterscheiden.

Es ist einleuchtend, dass die Theile des Harzes, welche unter dem Mikroskope vollkommen krystallinisch und frei von glasartigen Theilen erscheinen, das reine Harz sind, und wohl immer dieselbe Zusammensetzung haben, und dass die glasartig erscheinenden Theile das Hydrat des Harzes sind, oder Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältnisse wie im Wasser aufgenommen haben.

Aus den verschiedenen Untersuchungen ergiebt sich indessen, dass die glasartig erscheinenden Theile des Harzes Wasser in sehr ungleichen Verhältnissen aufnehmen können, was besonders noch durch folgenden Versuch bestätigt wird. Eine alkoholische Auflösung des Elemiharzes wurde so warm wie möglich in ein Sandbad gestellt, das die Temperatur des kochenden Wassers hatte, das Ganze unter die Luftpumpe über Schwefelsäure gesetzt und durch beständiges Pumpen das Ab-

dampfen befördert. Die Masse dampfte unter starkem Spritzen sehr bald, ehe noch das Sandbad kalt geworden war, ab; sie erschien unter dem Mikroskope fast nur glasartig, mit höchst wenigen krystallinischen Theilchen. 0,831 Grm. davon, im Wasserbade erhitzt, verloren 0,004 Gr. und wogen 0,327 Grm. Mit Kupferoxyd und Sauerstoffgas verbrannt, gaben sie 0,985 Grm. Kohlensäure und 0,339 Grm. Wasser. Diess entspricht folgender Zusammensetzung:

| | |
|---|---|
| Kohle | 83,29 |
| Wasserstoff | 11,51 |
| Sauerstoff | 5,20 |
| | 100,00. |

Diese Zusammensetzung zeigt, dass, ungeachtet der fast vollkommen glasartigen Structur, nur wenig Wasser vom Harze aufgenommen worden war. — Ich bemerke hierbei übrigens, dass diese Zusammensetzung sehr nahe mit einer von denen übereinstimmt, die ich vor mehreren Jahren bei meinen früheren Analysen erhalten hatte, deren Resultate ich im Anfange dieser Abhandlung mittheilte, und dass der Mangel an Uebereinstimmung bei diesen früheren Untersuchungen durch die in dieser Abhandlung erläuterten Thatsachen hinreichend erklärt wird.

Da ich die Quantitäten des Harzes, welche einen geringeren Kohlegehalt zeigten und deren Untersuchung ich oben Erwähnung that, nicht durch Abdampfen der alkoholischen Auflösung unter der Luftpumpe erhalten hatte, so musste es auch eine andere Methode geben, um das Hydrat des Harzes zu erzeugen. Ich hatte jenes Harz aus einer spirituösen Auflösung erhalten und im noch feuchten Zustande an einem warmen Orte getrocknet. Ich suchte auf eine ähnliche Weise neue Mengen des Hydrates zu gewinnen. Harz, aus einer alkoholischen Auflösung erhalten, wurde zu dem Ende im Wasserbade schnell getrocknet. Bei der mikroskopischen Besichtigung indessen zeigte es sich als beinahe ganz aus Krystallen bestehend, aber am Rande fanden sich glasartige Massen. Im Wasserbade längere Zeit ferner erhitzt, verloren sie nichts am Gewicht. 0,454 Grm. davon gaben bei der Analyse vermittelst Kupferoxyds und Sauerstoffgases 1,357 Grm. Kohlensäure und 0,4555 Grm. Wasser. Diess entspricht folgender Zusammensetzung in 100 Theilen:

| | |
|---|---|
| Kohle | 82,65 |
| Wasserstoff | 11,15 |
| Sauerstoff | 6,20 |
| | 100,00. |

Das Resultat der Analyse weicht zu wenig von dem des nen krystallisirten Harzes ab, um aus ihm einen sichern bluss auf die Zusammensetzung zu gestatten.

In einem anderen Versuche wurde das Harz in Alkohol 'gelöst, die Auflösung im Wasserbade zur Trockne abgenpft, die trockne Masse mit Alkohol stark befeuchtet, das nze wiederum lange im Wasserbade erhitzt und dieses sehr wiederholt. Ich erhielt hierdurch eine Masse, die bei der kroskopischen Besichtigung aus Krystallen bestand, die nur ch eine sehr geringe Menge einer glasartigen Masse veriden waren. 0,350 Grm. davon gaben bei der Verbrennung mittelst Kupferoxyds und Sauerstoffgas 1,059 Grm. Kohlenire und 0,358 Grm. Wasser. Diess giebt im 100 folgende sammensetzung:

| | |
|---|---|
| Kohle | 83,66 |
| Wasserstoff | 11,36 |
| Sauerstoff | 4,98 |
| | 100,00. |

Auch diese Zusammensetzung ist wenig von der des eintlichen krystallinischen Harzes unterschieden; aber der Unschied besteht darin, dass in ihm ein Theil des Harzes als rdrat enthalten ist.

Es ist schwer, auf diese Weise ein Harz zu erhalten, das el von dem Hydrate enthält, weil das Hydrat durch Behandng mit Alkohol leicht in das krystallinische Harz sich verandelt. Ich erhielt sogar einmal, als ich Elemiharz, das sich s einer alkoholischen Auflösung ausgeschieden hatte, feucht einer Platinschale im Wasserbade lange erhitzte, eine Masse, e einen etwas grössern Kohle- und Wasserstoffgehalt enthielt, s es im krystallisirten Harze angenommen werden kann. Sie ar krystallinisch, indessen an den Seiten glasartig. 0,205 rm. davon, vermittelst Kupferoxyds und Sauerstoffgas oxydirt, ben 0,6265 Grm. Kohlensäure und 0,217 Grm. Wasser. Diess ebt folgende Zusammensetzung im 100:

| | |
|---|---|
| Kohle | 85,97 |
| Wasserstoff | 11,76 |
| Sauerstoff | 2,27 |
| | 100,00. |

Ich lasse es ungewiss, ob der grössere Kohle- und Wasserstoffgehalt schon durch eine anfangende Zersetzung durch die anhaltende Temperatur bewirkt worden ist oder nicht.

Es scheint eine nicht zu hohe, aber auch nicht zu niedrige Temperatur dazu zu gehören, um beim Trocknen des mit Alkohol befeuchteten Elemiharzes dasselbe in Hydrat zu verwandeln. Der gelungenste Versuch dieser Art war folgender: Elemiharz, das sich durch Erkalten einer heissen alkoholischen Auflösung gefällt hatte, wurde auf einem Filtrum bei gelinder Hitze getrocknet, deren Temperatur nicht genau angegeben werden kann, aber niedriger als die des kochenden Wassers war, wodurch ein Theil sich in glasartige Kruste verwandelte. 0,309 Grm. davon gaben, vermittelst Kupferoxyd und Sauerstoffgas verbrannt, 0,758 Grm. Kohlensäure und 0,[illegible] Gr. Wasser. Diess entspricht folgender Zusammensetzung im 100:

| | |
|---|---|
| Kohle | 67,84 |
| Wasserstoff | 11,50 |
| Sauerstoff | 20,66 |
| | 100,00. |

Zu dem gefundenen Kohlegehalt gehören, nach den beiden oft angeführten Formeln, folgende Mengen von Wasserstoff und Sauerstoff:

| | Nach 40C + 66H + O. | Nach 40C + 68H + O. |
|---|---|---|
| Kohle | 67,84 | 67,84 |
| Wasserstoff | 9,13 | 9,42 |
| Sauerstoff | 2,22 | 2,22 |
| | 79,19 | 79,48. |

Im ersten Falle ist ein Ueberschuss von 2,37 Th. Wasserstoff und 18,44 Th. Sauerstoff; im zweiten Falle von 2,08 H und 18,44 O. Aber 18,44 Th. Sauerstoff nehmen 2,30 Th. Wasserstoff, um Wasser zu bilden, auf, was gut mit dem Ueberschusse des Wasserstoffes übereinstimmt, wenn bei der Berechnung die erste Formel zum Grunde gelegt wird.

Es ergiebt sich aus diesen Untersuchungen, dass das Elemiharz, welches aus seinen alkoholischen Auflösungen krystallisirt sich abscheidet, unter gewissen Umständen Wasser

oder die Bestandtheile desselben aus dem Weingeiste aufnehmen kann, welches Wasser es nicht durch langes Erhitzen bei der Temperatur des kochenden Wassers verlieren kann. Dieses Hydrat des Elemiharzes ist glasartig und zeigt keine krystallinische Structur. — Ich mag jetzt noch nicht mit Bestimmtheit darüber entscheiden, welche von den beiden Formeln, $40C + 66H + O$ oder $40C + 68H + O$, für das krystallisirte Elemiharz die wahrscheinlichste ist. Mehrere Gründe sprechen für die erstere, welche Hess zuerst aufgestellt hat, obgleich die Resultate der Analysen mehr mit der zweiten übereinstimmen.

Ich habe diese Untersuchungen aus dem Grunde mannigfaltig modificirt und weiter verfolgt, als es das Interesse des Gegenstandes zu erfordern scheint. Denn es erschien mir wichtig, genauer den Zusammenhang in der Zusammensetzung kennen zu lernen, der zwischen den Modificationen eines Harzes stattfindet. Bekanntlich bestehen die meisten der in der Natur vorkommenden Harze aus 2 oder mehreren Modificationen, von denen oft die eine in die andere unter gewissen Verhältnissen übergehen kann.

---

## XLVII.

## *Ueber die chemische Zersetzung vegetabilischer Substanzen, mit besonderer Beziehung auf das Vorkommen kohliger Massen (Anthracit, Steinkohle, Braunkohle u. s. w.) im neptunischen Gebirge.*

Von

Dr. A. PETZHOLDT.

(Im Auszuge aus der unter der Presse befindlichen „Geologie" des Hrn. Verfassers.)

Längst schienen alle Zweifel an dem vegetabilischen Ursprunge der im Anthracit und den Steinkohlen abgelagerten kohligen Massen beseitigt, als in der neuesten Zeit eine bedeutende Autorität sich der herrschenden Ansicht entgegenstellte. (Vgl. Fuchs, *üb. die Theorien der Erde.*)

Diess nöthigt zu abermaliger strenger Untersuchung der Stützen, auf welchen die Behauptung ruht, dass die Anthra-

cite und Steinkohlen umgewandelte Reste einer früheren Vegetation seien.

Folgendes Schema möge an der Spitze unserer Betrachtungen einen Platz finden:

*Schematische Uebersicht der Zersetzung vegetabilischer Substanzen.*

1) Vollkommene Zersetzung.

*Verbrennung* (unter vollkommenem Luftzutritte, durch Hitze erzwungene Zersetzung).

Producte:

a) *Kohlensäure,*

b) *Wasser,*

c) Russ,

d) Asche (Salze).

*Fäulniss* (unter vollkommenem Luftzutritte und Vorhandensein von Wasser, freiwillige Zersetzung).

Producte:

a) *Kohlensäure,*

b) *Wasser,*

c) Dammerde (*Humus*),

d) Erde (Salze).

2) Unvollkommene Zersetzung.

*Verkohlung* (unter unvollkommenem oder ganz abgeschlossenem Luftzutritte, durch Hitze erzwungene Zersetzung).

Producte:

a) Kohlensäure,

b) Wasser,

c) *Kohlenwasserstoff,*

d) *Theer* { Kienöl (Wagenschmiere) { viel Kohlenwasserstoff, wenig Kohle,
Harz (Pech) { wenig Kohlenwasserstoff, viel Kohle,

e) *Kohle.*

*Faulige Verkohlung* (unter unvollkommenem oder ganz abgeschlossenem Luftzutritte und Vorhandensein von Wasser, freiwillige Zersetzung).

Producte:

a) Kohlensäure,

b) Wasser,

c) *Kohlenwasserstoff* (Sumpfluft, schlagende Wetter),
d. e) *Steinkohle* (Braunkohle, Torf, Teichschlamm).

*Zersetzung der Steinkohlen (der Braunkohlen, des Torfes) durch Hitze.*

Natürliche Zersetzung.

Producte (Educte?):

1) *Kohlenwasserstoff*,

| | | |
|---|---|---|
| 2) *Bergtheer* | Steinöl | viel Kohlenwasserstoff, wenig Kohle, |
| | Asphalt | wenig Kohlenwasserstoff, viel Kohle, |

3) *Anthracit* (zum Theil Kohlenstoff).

Künstliche Zersetzung (trockne Destillation).

Producte (Educte?):

1) *Kohlenwasserstoff* (Leuchtgas),

| | | |
|---|---|---|
| 2) *Steinkohlentheer* | Steinkohlenöl | viel Kohlenwasserstoff, wenig Kohle, |
| | Steinkohlenpech | wen. Kohlenwasserst., viel Kohle, |

3) *Coak* (Kohlenstoff).

In Bezug auf vorstehendes Schema ist zu bemerken, wie man aus der getroffenen Zusammenstellung recht deutlich sehen kann, dass bei der vollkommenen Zersetzung einer vegetabilischen Substanz die Hauptproducte Kohlensäure und Wasser sind.

Dass bei scheinbar so heterogenen Vorgängen, wie die Verbrennung und die Fäulniss sind, dennoch gleiche Producte gewonnen werden, darf nicht befremden, da die neuere Chemie nachgewiesen hat, dass sich Verbrennung und Fäulniss nur wenig von einander unterscheiden, dass bei beiden das Wesentlichste vollkommener Luftzutritt sei und dass der Hauptunterschied nur in der Zeit liege, welche die eine oder die andere Zersetzungsweise zu ihrer Vollendung braucht, so dass man die Fäulniss auch füglich eine sehr langsame freiwillige Verbrennung nennen könne.

Ganz ebenso verhält es sich mit der unvollkommenen Zersetzung der Pflanzensubstanzen. Auch hier scheint uns der wesentlichste Unterschied zwischen der Arbeit des Köhlers, um Holzkohlen darzustellen, und den Bestrebungen der Natur, um Teichschlamm, Torf, Braunkohlen, Steinkohlen, gewisse An-

thracite und andere kohlige Massen zu liefern, nur in der Zeit zu liegen, welche beide zur Erreichung ihrer Zwecke nöthig haben, keinesweges aber in den Producten, welche dadurch gewonnen werden. Auch hierauf bezüglich giebt einen genügenden Ueberblick unser Schema, in welchem wir die von der Natur selbst herbeigeführte sehr langsame unvollkommene Zersetzung der vegetabilischen Substanzen durch *faulige Verkohlung* passend bezeichnet zu haben glauben, indem wir vermeinten, durch „faulig" das Langsame und Freiwillige, durch „Verkohlung" das Unvollkommene dieses Zersetzungsprocesses anzudeuten.

Unvollkommene Zersetzungen sind aber die Verkohlung, wie die von uns so genannte faulige Verkohlung, weil die Hauptproducte beider noch organische Zusammensetzung haben und noch ferneren Zersetzungen, insbesondere der wirklichen Verbrennung, unterworfen werden können; der Grund dieser Unvollkommenheit ist lediglich in einem unvollkommenen oder ganz abgeschlossenen Luftzutritte zu suchen, gerade wie das umgekehrte Verhältniss bei der vollkommenen Zersetzung (Verbrennung und Fäulniss) stattfand. Dass übrigens die Hauptproducte dieser unvollkommenen Zersetzung Verbindungen des Kohlenstoffes mit dem Wasserstoffe sind, ist durch die Cursivschrift im Schema hervorgehoben worden, und insbesondere ist nicht zu übersehen, dass d. e) *Steinkohle* u. s. w. ein Product der fauligen Verkohlung, dem d) und e), dem *Theer* und der *Kohle*, den Producten der wirklichen Verkohlung am Werthe gleich steht, indem dadurch angezeigt werden soll, dass bei der fauligen Verkohlung ein Theil der kohlenwasserstoffigen Zersetzungsproducte mit der Kohle in Verbindung zurückblieb und so das erzeugte, was wir unter Steinkohle, Braunkohle u. s. w. verstehen. Die veranlassende Ursache zu diesem Dabeibleiben eines Theils der kohlenwasserstoffigen Producte wird weiter unten erörtert werden.

Es sei jetzt erlaubt, die Modificationen dieser fauligen Verkohlung, erzeugt durch die Verschiedenartigkeit einiger Nebenumstände, kurz in's Auge zu fassen.

*Teichschlamm* (Schlamm, Sumpferde).

Er ist ein solches Product einer unvollkommenen Zersetzung vegetabilischer Substanzen, dessen Bildung noch unter un-

ren Augen vor sich geht, obwohl die darüber angestellten Be-
bachtungen noch nicht ausgemittelt haben, in wie kurzer oder
inger Zeit er sich bilden könne. Wenn nämlich stehendem
Vasser, wie diess fast immer der Fall sein wird, vegetabi-
sche Stoffe beigemengt sind, so werden dieselben, nachdem
e längere Zeit obenauf geschwommen waren, endlich schwer
erden und zu Boden sinken. Hier werden sie sich aber, wie
les Organische, nachdem es todt ist, zersetzen, und zwar
önnen sie diess nur unvollkommen, da ja die wesentlichste
edingniss ihrer vollkommenen freiwilligen Zersetzung, der Zu-
itt der atmosphärischen Luft und ihres Sauerstoffes, fehlt. Zwar
t in der Pflanzensubstanz selbst, welche im Allgemeinen aus
öhlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zusammengesetzt ist,
auerstoff, jenes die vollkommene Zersetzung bedingende Ele-
ent, enthalten, allein in nicht genügender Menge, um sich mit
llem Kohlenstoffe zu Kohlensäure und mit allem Wasserstoffe
u Wasser zu verbinden, wie diess bei der Verbrennung und
äulniss der Fall ist, wo den noch fehlenden Sauerstoff die at-
osphärische Luft abgiebt; und wirft man einen Blick auf die
on Gay-Lussac und Thénard gefundenen Mengen der
erschiedenen Elemente der Pflanzensubstanzen (es ist hier blos
on dem Faserstoffe der Pflanzen die Rede, welcher jedoch für
nsern Fall füglich als Norm dienen kann), so wird diess noch
eutlicher. Es fanden aber diese Chemiker in 100 Th. bei 100°
C. getrocknet:

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff | 50,480 |
| Wasserstoff | 5,495 |
| Sauerstoff | 44,025, |

oder, was dasselbe ist, 3 At. Kohlenstoff, 4 At. Wasserstoff,
2 At. Sauerstoff.

Unter solchen Umständen kann natürlich die Wasser- und
Kohlensäurebildung nur unbedeutend sein, es muss viel Kohlen-
stoff und Wasserstoff übrig bleiben. Das gebildete Wasser ver-
mischt sich mit dem Wasser des Sumpfes, die wenige Kohlen-
säure entweicht mit vielem Kohlenwasserstoffe mit dem gering-
sten Kohlengehalt (Sumpfluft), und auf dem Boden des Was-
sers bleibt eine Art von schwarzer Dammerde, die man Schlamm,
Sumpferde nennt. Sie fühlt sich zart an und ist, wenn sie
nicht mit fremden Materien gemengt ist, schwarz, schrumpft

beim Trocknen stark zusammen und lässt bei genauer Untersuchung hin und wieder Reste der zerstörten Vegetabilien, z. B. Holzfaser, obwohl auch schon mit schwarzbrauner Farbe, noch deutlich erkennen. In der Wärme, z. B. während des Sommers, scheint diese Zersetzung schneller vor sich zu gehen. Die chemische Untersuchung dieser schwarzbraunen oder schwarzen Masse zeigt ein Vorherrschen des Kohlenstoffes und eine Abnahme des Wasserstoffes und Sauerstoffes, denn es finden sich in 100 Theilen ungefähr:

58,0 Kohlenstoff
2,1 Wasserstoff
39,9 Sauerstoff.

Je längere Zeit unter der Bildung solchen Schlammes verstreicht, um so mehr gewinnt der Kohlenstoff das Uebergewicht, immer schwieriger wird es, vegetabilische Textur daran nachzuweisen, ja es scheint endlich reiner Kohlenstoff zurückbleiben zu müssen.

*Torf.*

In gewissen Sümpfen geht während des Sommers eine Vegetation vor sich, die nach dem Vergehen allmählig im Wasser der fauligen Verkohlung unterworfen wird und eine Schicht von kohliger Masse bildet, die nach und nach zunimmt, so dass sich der Sumpf mit einer Art losen Schlammes erfüllt, auf dessen Oberfläche sich neue Vegetationen bilden, wieder vergehen und so das Torflager vergrössern, bis endlich auf diese Weise der Wasserbehälter zuwächst. Auch hier trägt wärmeres Klima zur Schnelligkeit dieses Processes wesentlich bei; auch er geht noch unter unsern Augen vor sich und kann in seinen Erscheinungen gut beobachtet werden, obgleich an vielen Stellen der Erde Torfbildungen vorkommen, deren Beginn vor mehr als 2000 Jahren stattgefunden haben muss, wie durch mancherlei Hausgeräth, Kähne, Münzen, Waffen u. s. w. bewiesen wird, welche man darin aufgefunden hat. Entwickelung von Gasen, namentlich von Kohlenwasserstoffgas, mit Kohlensäure gemengt, gehören zu eben so constanten Begleitern dieses Vorganges, wie bei der Bildung des Teichschlammes, während eine schwarze, zuweilen schwarzbraune brennbare Materie zurückbleibt, welche die eigenthümliche Torfsubstanz ausmacht. Sie besitzt viel Wasser, schrumpft beim Trocknen stark zusam-

men, wird lose zusammenhängend und leicht zerreiblich und enthält ebenfalls noch unzerstörte Pflanzentheile, die nach der Auflösung der Torfsubstanz in Alkali zurückbleiben. Zuweilen finden sich unter dem Wasser, bedeckt von Torflagern, grosse Ansammlungen von unvollkommen zerstörten Pflanzentheilen aller Art, z. B. Aeste, Zweige, Blätter, Früchte, besonders Nüsse, welche so erkennbar sind, dass ihre Abstammung mit Sicherheit bestimmt werden kann, trotz ihres schon sehr hohen Alters. Selbst ganze Baumstämme, gegenwärtig an Ort und Stelle noch lebender Arten, kommen darin noch gut erhalten, nur platt gedrückt, vor.

Die chemische Untersuchung der Torfsubstanz hat ebenfalls ein Ueberwiegen des Kohlenstoffes nachgewiesen, wie diess bei dem Teichschlamme gezeigt wurde, mit welchem sie fast gleiche chemische Zusammensetzung besitzt.

### *Braunkohlen (Lignite).*

Im Schuttlande, von Thon und Sandstein bedeckt, finden wir Ueberreste einer Vegetation, welche jedenfalls bestanden hatte, noch ehe Menschen die Erde bewohnten. Zwar gehören diese Reste nur Pflanzengattungen an, welche auch jetzt noch leben, wie verschiedenen Palmen, der Gattung *Pinus*, *Ulmus*, *Populus*, *Salix* u. s. w., allein es ist dabei bemerkenswerth, dass wir diese Reste sehr oft in solchen Gegenden finden, wo heut zu Tage die lebenden Pflanzen derselben Gattung nicht mehr wachsen, wo sie jedoch ehemals sehr gut gedeihen konnten. Wir nennen diese Haufwerke von Bäumen, welche durch vormenschliche Ueberschwemmungen und andere mehr oder weniger gewaltsame Katastrophen, welche die Erdrinde erlitt, unter mächtigen Lagen von Sand und Thonschlamm begraben und unter dem Drucke dieser aufliegenden Massen der fauligen Verkohlung unterworfen wurden, Braunkohlen. Die darin vorkommenden Baumstämme haben oft in einem solchen Grade die Holztextur beibehalten, dass auf dem Querbruche die Saftringe noch ganz deutlich sind; oft sind sie durch die aufliegenden Erdschichten platt gedrückt, wie wir diess schon bei Stämmen in alten Torfmooren sahen.

Die Braunkohlen haben übrigens ein verschiedenartiges Aussehen. Manche bestehen grossentheils aus einer braunen, erdi-

gen, dem Humus ähnlichen Substanz, und noch zusammenhän-
gende Palmbaumstämme liegen in der Masse unordentlich zer-
streut umher. Andere stellen eine Masse mit glasigem Bruc
dar, die man bituminöses Holz nennt und worin der Bruch d
Saftringe glänzender als das Uebrige ist. Zuweilen findet m
alles in eine formlose, schwarze, gesprungene Masse verwand

Wenn es nun auch schwer hält, ja ganz unmöglich ist,
der erdigen oder in der zuletzt erwähnten formlosen gespr
genen Masse der Braunkohlen organische Textur jetzt noch au
zufinden, so darf doch an der organischen Abkunft dieser ko
ligen Substanzen um deswillen nicht gezweifelt werden, w
einmal Exemplare vorkommen, die an dem einen Ende no
vollkommene Holzstructur zeigen, während sie an dem and
Ende in erdige Braunkohle zerfallen, und weil das andere M
in der erdigen Braunkohle selbst ganze unversehrte Holzstück
Aeste von der Erle mit Blüthenkätzchen und erkennbaren Stau
fäden, Samen von *Ulmus* und viele andere Reste von Pflanze
theilen nachgewiesen wurden, welche mehr oder minder deu
lich zu bestimmen sind (vgl. Sternberg's *Flora der Vorw*
*7. u. 8. Heft, S. 90*). Schon bei der viel jüngeren Torfmas
und beim Teichschlamme war es oft unmöglich, organische Tex-
turverhältnisse noch zu erkennen, und es kann diess nach un-
sern bisherigen Auseinandersetzungen nicht befremden; um wi
viel weniger darf demnach hier so etwas erwartet werden, wo
mehr als 6 Jahrtausende zwischen dem Leben der Pflanzen un
der heutigen Untersuchung ihrer Reste verflossen sind. Es
scheint wirklich das Unglaubliche zu sein, dass sich or-
ganische Textur irgend einer Art auch so lange Zeit über-
haupt erhalten hat und dass es der Chemie möglich ist, au
der chemischen Zusammensetzung der Braunkohlen, welche sich
ähnlich wie die des Torfes verhält, die organische Abkunft der-
selben zu beweisen. Und dennoch hört man hier und da ver-
langen, dass auch in der erdigen und homogenmassigen Braun-
kohle noch wohl erhaltene vegetabilische Structur nachgewie-
sen werden müsse, bevor man annehmen dürfe, es sei dieselbe
wirklich vegetabilischer Abkunft. Solch ein Verlangen schein
uns ein durchaus unnatürliches zu sein, weil es den Gesetzen
der Natur widerspricht.

*Steinkohlen.*

Die Masse, welche wir Steinkohle nennen, stammt aus ei-
r weit älteren Periode des Erdkörpers, als die so eben betrach-
ten kohligen Massen, und ist ebenfalls nichts weiter als das
duct der fauligen Verkohlung, d. h. der freiwilligen, lang-
men, unvollkommenen Zersetzung einer urweltlichen Vege-
lien, welches Product in diesem Falle durch den ungeheuren
ck, unter welchem es sich bildete, durch den sehr langen
traum, welchen es zu seiner Bildung brauchte, vielleicht
ch durch die elementare Zusammensetzung der Vegetabilien,
lche dazu verwendet wurden, durch die damals herrschende
ssere Wärme des Meerwassers u. s. w. noch ganz beson-
rs modificirt wurde.

Was zunächst den ungemein grossen Druck anlangt, wel-
cher auf die unter grossen Massen von Sand und Thon begra-
ne Vegetation ausgeübt wurde, so wird daran Niemand zwei-
la wollen, der die Mächtigkeit des die Steinkohlenablagerun-
n bedeckenden neptunischen Gebirges nur einigermaassen ab-
hätzend in Betracht zieht; schon der ganz plattgedrückte Zu-
nd, in welchem sich die in dem Steinkohlengebirge vorkom-
nden Reste von Stämmen vorfinden, so dass sie oft wie Bre-
r aussehen, spricht unläugbar dafür. Dieser Druck hatte aber
ie doppelte Wirkung. Einmal nämlich machte er, dass der
dige Zustand, welchen man noch so häufig bei den Braun-
hlen und immer beim Torfe und dem Teichschlamme findet,
i den Steinkohlen nicht erscheinen konnte, indem die unter
dern Umständen gewiss erdige Masse hier zu einer möglichst
chten und compacten oder blättrigen zusammengepresst wurde;
s andere Mal aber, dass er gewisse Zersetzungsproducte,
elche der Hauptsache nach aus Kohlenstoff und Wasserstoff in
rschiedenen Verhältnissen zusammengesetzt und von verschie-
nem Grade der Flüchtigkeit sind, zwang, bei der ganzen
asse zu bleiben. Während also bei der Bildung des Teich-
hlammes fortwährend grosse Mengen von Kohlenwasserstoff-
s als Sumpfluft entweichen, während dasselbe bei der Torf-
ldung stattfindet, wurde ein solches Entweichen in diesem Falle
rch das überliegende Gebirge und dessen ausgeübten gewal-
gen Druck fast ganz verhindert (hin und wieder fand diess
ohl auch schon bei der Braunkohle, nur unvollkommener, statt,

daher aber auch die in vielen Fällen sehr grosse Aehnlichkeit zwischen manchen Braunkohlen und Steinkohlen). Es scheinen aber die unter den angeführten so drückenden Bedingungen entstandenen, anfänglich gasförmigen Producte nur theilweise als solche im comprimirten Zustande bis auf unsere Zeit sich in Spalten und Höhlungen der Kohlenmasse erhalten zu haben; ein anderer Theil dürfte unter diesem Drucke während so langer Zeitdauer tropfbar flüssige oder feste Gestalt angenommen haben und der Kohlenmasse unmittelbar auf's innigste beigemengt worden sein. So ereignet es sich denn, dass, wenn man z. B. beim Ausbrechen der Steinkohlen einem solchen Behälter so nahe kommt, dass er durch eine Spalte mit der Grube in Verbindung gesetzt wird, Gas (Kohlenwasserstoff) ausströmt, welches oft mit einer solchen Heftigkeit Monate lang auszuströmen fortfährt, dass es die Luft in der Grube explodirend macht, was die Bergleute bekanntlich schlagende Wetter nennen. Der tropfbar flüssig oder fest gewordene Theil dieser anfänglich gasförmigen Zersetzungsproducte aber muss, indem er der durch Druck schon so ziemlich homogen gewordenen Kohlenmasse, diesem Hauptrückstande der fauligen Verkohlung, beigemengt wurde, derselben das Gepräge des Homogenen und Dichten in einem noch weit höheren Grade aufdrücken und scheint bei Begutachtung der Steinkohlenbildung von ganz besonderer Wichtigkeit zu sein.

Hierauf bezüglich kann mehrfach Belehrendes aus Hall's Versuchen entnommen werden. Um nämlich die Wahrscheinlichkeit der Theorie der Erdbildung von Hutton zu prüfen, nach welcher die Bildung aller mineralischen Substanzen vorzüglich Wirkung des Feuers war, dessen Einfluss jedoch durch vorhandenen Druck sehr modificirt wurde, unternahm Hall mancherlei Experimente, von denen die auf das Verhalten des kohlensauren Kalkes in der Hitze und bei gleichzeitigem Drucke angestellten von uns weiter oben schon benutzt wurden. Unter anderem setzte er auch Holz, und zwar Sägespäne von Tannenholz, im comprimirten Zustande einer höheren Temperatur aus und gewann dadurch eine Substanz, welche mit der Steinkohle an homogener Beschaffenheit, wie an Farbe und Glanz übereinkam. Eben so verhielt sich gewöhnliches Horn. Als er nun beide Substanzen zu gleicher Zeit verbrannte, so gaben sie einen Geruch, der

genau dem des durch Destillation aus der Steinkohle erhaltenen Theers ähnlich. Er zieht daraus den Schluss, dass die thierischen Substanzen eben sowohl als die vegetabilischen dazu beigetragen haben, unsere Steinkohlenschichten zu bilden.

Zwar ist die Beweiskraft dieser Versuche schon mehrfach verworfen worden, indem man meint, dass für die Bildung der Steinkohlen auf feurigem Wege, ähnlich wie beim Hall'schen Experimente, sich genügende Beweise nicht auffinden lassen; allein man handelte unserer Meinung nach sehr unrecht daran. Wir halten diese Versuche nicht um deswillen für wichtig, weil sie die Möglichkeit der Steinkohlenbildung auf trocknem Wege und unter Beihülfe von Druck darthun, sondern weil sie uns zeigen, dass die Steinkohlen das Product einer unvollkommenen Zersetzung organischer Substanzen überhaupt sind. Eine unvollkommene Zersetzung (so zeigten wir in unserm Schema) ist aber die trockne Verkohlung eben so gut wie die faulige Verkohlung; auch ihre Producte verhalten sich sehr ähnlich; der Hauptunterschied liegt nur in dem Erzwungenen oder Freiwilligen der Operation, in dem raschen oder langsamen Verlaufe derselben. Um demnach auf dem Wege des Experiments die Steinkohlen als das Product einer unvollkommenen Zersetzung einer Pflanzensubstanz zu erweisen, war es ganz gleichgültig, ob man Pflanzensubstanzen trocken destillirte, oder ob man sie der freiwilligen Zersetzung unter Wasser (um die Luft abzuschliessen) unterwarf, wenn nur in beiden Fällen immer die Bedingung festgehalten wurde, dass man die flüchtigen Producte der Zersetzung nicht entweichen liess. Diess war die Hauptsache dabei, und das hat Hall nicht versäumt. Er hatte also Recht, indem er aus seinen Experimenten folgerte, die Steinkohlen seien pflanzlichen Ursprunges; allein er hatte Unrecht, zu behaupten, diese Zersetzung müsse durch Hitze veranlasst worden sein, weil er Hitze anwendete: denn das, was wir theoretisch und aus der Analogie beigebracht haben, zeigt, dass dieselbe Zersetzung auch ohne Hitze vor sich gehen könne. Da nun aber in dem ganzen Vorkommen des Steinkohlengebirges eben so wenig als in den darüber oder darunter liegenden Gebirgen etwas aufgefunden worden ist, was als Hitze erzeugend angesehen werden darf, da im Gegentheil alles dagegen spricht, so ist man zur Annahme gezwungen, dass die Stein-

kohlen nicht durch eine trockene Destillation unter Druck dern durch eine freiwillige unvollkommene Zersetzung bilischer Substanzen unter Druck gebildet wurden. durch das Experiment darzuthun, ist unmöglich, es nicht in seiner Gewalt hat, die Bedingungen, der Steinkohlenbildung auf diesem Wege vorhanden waren, derum eintreten zu lassen. Zwar könnten wir uns Südseeinseln her Pflanzen kommen lassen, welche denen sind, welche in den Steinkohlen noch gut erhalten zu erkennen gefunden werden; wir könnten dieselben tiefsten Schachten begraben und viele Hunderte von Fussen mit feuchter Erde, belasten, oder was einfacher sein würde gewaltsam in feste Gefässe einstampfen (die heutige Me würde bereitwillig die Hand zu solchem Beginnen bieten); könnten wir ein solches Gefäss in angemessener Wärme erhalten (denn es darf behauptet werden, dass die gr Wärme aller Dinge in der Urzeit nicht ohne Einfluss b dung der Steinkohlen war); allein wo wollten wir die L dauer hernehmen, die nöthig wäre, um das Resultat diese suches zu erleben? —

Denn Jahrtausende in grosser Zahl sind verflossen ner Zeit, wo die Wälder alle begraben wurden, die w als Steinkohlen zu Tage fördern. Und wenn wir die dieser Bildungszeit berücksichtigen, so haben wir in de nächst dem eben besprochenen grossen Drucke einen Grund zu sehen, warum die Steinkohle, obgleich Prod ner fauligen Verkohlung von Pflanzensubstanzen eben die Braunkohle, der Torf und der Teichschlamm, denn nige Verschiedenheit von diesen Producten in physikalisc in chemischer Hinsicht zeigt. Namentlich aber muss es im sten Grade befremden, dass sogar bei den Steinkohlen s und wieder Spuren ihrer organisch-vegetabilischen Abk noch erkennbarem Gefüge durch das Mikroskop auffinde sen, zumal diess ein Umstand ist, welcher schon bei den kohlen unerwartet war, da wir denselben bereits bei Torf- und Teichschlammgebilden kaum wahrzunehmen mochten. So erzählt Hutton (*Proceedings of the Ge Society, in Philosoph. Magaz. series 3, vol. II, pag. 302* man im Kohlengebiete von Newcastle 3 Arten von Kohlen

..., Kannelkohle und Schieferkohle. Alle diese Kohlen unter dem Mikroskope mehr oder weniger ihre organische ...ige Zellenstructur erkennen und ausserdem noch an... Zellen, welche mit einer weingelben bituminösen Flüssigkeit gefüllt sind, die sich bei einer Temperatur schon verflüch..., wo die übrigen Theile eine Aenderung noch nicht er...en haben. Die Backkohle enthält wenig solcher Zellen, ...r sie sind sehr verlängert, mögen anfänglich rund gewesen ...n und ihre jetzige Gestalt durch Ausdehnung eingeschlosse... Gases erhalten haben. In der Kannelkohle ist das organisch...llige Gefüge am meisten verschwunden. Ihre ganze Ober...che zeigt eine einförmige Folge von Zellen, die mit Bitumen gefüllt und durch dünne faserige Wände getrennt sind; sie scheinen aus dem zelligen Gefüge der ursprünglichen Pflanze durch Verwirrung und Abrundung unter starkem Drucke entstanden zu sein.

Auch Ehrenberg, der Meister des Mikroskops, unterwarf verschiedene Male Steinkohlen einer mikroskopischen Untersuchung und fand in ihnen jedesmal bald mehr, bald minder deutlich organische oder besser vegetabilische Structur. Eben so erfolgreich waren Göppert's Bemühungen in dieser Beziehung, indem es ihm gelang, in einzelnen Bruchstücken organische Structur nachzuweisen. Ich selbst stellte mehrfache Untersuchungen mit Steinkohlen verschiedener Gegenden an, ohne jedoch vom Glück besonders begünstigt worden zu sein. Uebrigens habe ich verschiedene Versuche unternommen, durch welche ich mich überzeugt habe, dass die vegetabilische Structur durchaus vernichtet werde, wenn man eine Pflanzensubstanz, z. B. Holz, der unvollkommenen Zersetzung unterwirft und das Entweichen der Zesetzungsproducte verhindert. So wie Hall (nur mit dem Unterschiede, dass ich mich keiner gläsernen, sondern gusseiserner, sehr schwierig anzufertigender, daher kostspieliger Apparate bediente) zersetzte auch ich Holz bei der Rothglühhitze und verhinderte durch festen Verschluss meiner Apparate das Entweichen der gasförmigen und tropfbarflüssigen Zersetzungsproducte. Es gelang mir dadurch das Holz zu schmelzen, d. h. schwarze, glänzende, gutgeflossene, steinkohlenartige Massen von grösserem specifischen Gewichte, als das Wasser, darzustellen, Massen, in denen auch nicht die Spur von or-

ganischem Gefüge, selbst bei der genauesten mikroskopischen Untersuchung, aufgefunden werden konnte. Namentlich war dieser letzte Umstand die Veranlassung, warum diese Versuche von mir angestellt wurden, indem aus den von Hall unternommenen, mit den meinigen übrigens ganz analogen, nicht gut zu ersehen war, ob nicht vielleicht das Mikroskop doch noch organische Textur nachgewiesen haben würde. Ich bin der Meinung, dass bei so wichtigen Gegenständen der Skepsis nicht der geringste Haltpunct gelassen werden darf, und doch hätte sie gerade hierin einen recht guten und passenden gefunden. Was aus den Hall'schen Versuchen nur vermuthet werden konnte, das ist durch die meinigen zur Evidenz erwiesen worden, dass nämlich bei unvollkommener Zersetzung einer vegetabilischen Substanz unter starkem Druck (gleichviel, ob durch Zwang, also durch Hitze und rasch, oder freiwillig, also durch faulige Verkohlung und langsam) auch die organischen Structurverhältnisse dieser Substanz durchaus vernichtet werden, dass sie mit einem Worte weich werde und schmelze. Ausführlicheres über diese von mir angestellten Versuche werde ich bei gelegener Zeit in diesem Journale mittheilen.

Ausser dem Drucke und der Zeit, als Ursachen der Modification des Productes der langsamen freiwilligen Zersetzung vegetabilischer Substanzen, wie solche jetzt als Steinkohlen vor uns liegen, sind aber noch die elementare Zusammensetzung der zur Steinkohle verwendeten Vegetabilien, wie die eine lange Zeit hindurch und namentlich anfangs mit vorhandene grössere Wärme des Wassers und aller umgebenden Dinge in Anschlag zu bringen. Die erstere nämlich, die elementare Zusammensetzung, macht es erklärlich, warum heut zu Tage bei der Analyse der meisten, wenn nicht aller Steinkohlen Stickstoff aufgefunden wird, ohne dass man sich durch diesen Umstand bestimmen zu lassen braucht, dem thierisch Organischen einen Antheil an der Steinkohlenbildung einzuräumen, wie diess mit Hall geschah. Denn obgleich die Chemie lehrt, dass die Pflanzen aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zusammengesetzt sind und dass bei den Thieren noch Stickstoff als wesentlicher Bestandtheil hinzukommt, so gilt diess doch nur im Allgemeinen, und die Chemie ist es zugleich, welche uns zeigt, dass Stickstoff vorzüglich in allen kryptogamischen Gewächsen aufgefunden werde.

gehörten aber, mit seltenen Ausnahmen, alle jene Pflan-, welche an der Steinkohlenbildung Antheil nahmen, dieser kstoff haltenden Abtheilung zu, daher denn auch durch solche achtung der Stickstoffgehalt der Steinkohlen, als von den nzen selbst herstammend, seine genügende Erklärung findet, dass man zur Annahme des Mitvorhandenseins von thie-ien Körpern gezwungen wird; zumal andere Erscheinun- und Vorkommnisse durchaus dagegen sprechen, und dieser alt nach den besten Untersuchungen nicht viel über 2 Pro- im Durchschnitt zu betragen scheint.

Die im Anfange der Steinkohlenbildung überall herrschende ere Temperatur endlich (die Erde hatte sich ja noch lange t so weit abgekühlt, als sie heut zu Tage abgekühlt ge-en wird), wird ebenfalls der völligen Umwandlung der nzensubstanz und der Zerstörung der vegetabilischen Struc-förderlich gewesen sein müssen, da wir ja Analoges beim hschlamm und der Torfbildung noch jetzt während des mers beobachten können.

*Anthracit* (zum Theil).

Es kann hier blos von den Anthraciten die Rede sein, he im Thonschiefer und dem Grauwackengebirge unter dem lichen Kohlengebirge vorkommen; es bleiben jene Gebilde geschlossen, welche aus Steinkohlen, die bei dem Empor-gen eines plutonischen oder vulcanischen Gesteins von der e desselben eine trockne Destillation erlitten und in einen rlichen Coak verwandelt wurden, sich bildeten und denen auch den Namen Anthracit beigelegt hat.

Unser Anthracit hier ist eine Art Steinkohle, die aber so ige bei der trocknen Destillation abscheidbare Substanzen ält, dass sie nur aus Kohle bestehend betrachtet werden n. Durch in ihm vorkommende Reste von Pflanzen u. s. w., in der Steinkohle, zeigt er zwar auch seinen vegetabili-n Ursprung; allein da bei seiner Bildung der faulige Ver-lungsprocess sein Maximum erreicht hat, so werden wir i weit weniger Veranlassung haben, zu verlangen, man e im Stande sein, noch erhaltenes organisches Gefüge auch ihm nachzuweisen, das, wie wir sehen, bei den schon be-hteten Producten der fauligen Verkohlung von Pflanzen-

substanzen in der Steinkohle u. s. w., seine grossen, aber sehr natürlichen Schwierigkeiten hatte.

Die Bildung des Anthracites wurde durch den Untergang einer Vegetation veranlasst, welche der im eigentlichen Steinkohlengebirge begrabenen an Alter voranging. Noch erkennbare Pflanzenreste in demselben weisen darauf hin, dass an seiner Bildung Landpflanzen vielleicht zum kleineren Theile, Seepflanzen dagegen wahrscheinlich den grössten Antheil hatten. Die faulige Verkohlung fand ebenfalls statt, nur werden auch hier einige Momente besondere Berücksichtigung verdienen, in sofern dieselben Veranlassung wurden, dass wir den Anthracit nicht ganz mit denselben chemischen und physikalischen Eigenschaften begabt finden, wie die Steinkohle. Denn rufen wir uns das in's Gedächtniss zurück, was in Bezug auf die damals herrschende viel höhere Temperatur der Luft, des Wassers und der Erde und auf die langsame Bildung des Thonschiefer- und Grauwackengebirges, in denen ja die Anthracite vorkommen, weiter oben schon beigebracht wurde, so können wir daraus mancherlei erschliessen, was die Verschiedenheit des Anthracites, mit der Steinkohle verglichen, erzeugen musste.

Der wesentlichste Unterschied des Anthracites von der Steinkohle liegt aber in seiner Eigenschaft, bei der trocknen Destillation wenig oder gar keine kohlenwasserstoffhaltige Substanzen abscheiden zu lassen, so dass man ihn, wie schon erwähnt, als nur aus Kohlenstoff bestehend ansehen kann. (Man giebt seinen Gehalt an Kohle zu 96 Procent an.) Es fragt sich nun, wo bleiben jene kohlenwasserstoffhaltigen Producte, die doch in der Steinkohle, Braunkohle u. s. w. gefunden werden? Die Antwort darauf scheint uns leicht: sie entwichen. Denn da wir sahen, dass die Anthracit einschliessenden Gebirgsmassen sich nur sehr langsam bildeten, so wird auch nur langsam eine Gebirgsdecke sich erzeugt haben, welche auf die abgelagerten Vegetabilien drückte, und da bei der um vieles höheren Temperatur des Wassers die faulige Verkohlung viel rascher von Statten ging als zu irgend einer späteren Zeit, so konnten die flüchtigen Zersetzungsproducte entweichen, ehe sie noch durch Druck von oben daran verhindert wurden. Zudem wurde gleich vom Anfange der Zersetzung an durch diese

Wärme eine weit reichlichere Bildung von flüchtigen Producten bedingt, ja die wenigen nichtflüchtigen wurden sogar noch weiter in zurückbleibende Kohle und in ebenfalls entweichendes Kohlenwasserstoffgas zersetzt.

Der geringere Druck und die grössere Wärme also, welche eine lange Zeit hindurch während der fauligen Verkohlung der Vegetabilien und ihrer Umänderung zu Anthracit herrschten, sind jedenfalls als die Hauptmomente anzusehen, welche die Unterschiede zwischen Anthracit und Steinkohle hervorbrachten; ganz abgesehen, dass die Verschiedenheit des vegetabilischen Materials (hier Landpflanzen, dort vorherrschend Wasserpflanzen) ebenfalls nicht ohne Beachtung bleiben darf, indem auch hierin ein Grund mit erkannt werden muss, warum in den Anthraciten der Zersetzungsprocess so schnell vor sich ging, da nach eigenen Untersuchungen Algen schneller faulen als Landpflanzen.

*Dachschiefer, Zeichnenschiefer, Alaunschiefer, Lydischer Stein und andere Varietäten des Thonschiefers.*

In diesen zum Theil älteren, zum Theil gleichzeitig mit dem Anthracit gebildeten Schiefern kommt Kohlenstoffgehalt in verschiedener Menge, bisweilen mit, häufiger jedoch ohne begleitende Versteinerungen vor, und es dürfte nach unseren bisherigen Demonstrationen ganz überflüssig sein, nach Beweisen umherzusuchen, um den organischen Ursprung auch dieser kohligen Masse zu erhärten. Wir würden uns nur wiederholen müssen. Wer das früher Ausgesprochene billigt, muss uns auch hier ohne Weiteres beistimmen. Wasserpflanzen; langes Umhertreiben derselben nach ihrem Tode in warmem Wasser; feines Zerreiben und Zertheilen der vegetabilischen Masse; rasche Zersetzung; Kohlenwasserstoff entweicht und fein vertheilter Kohlenstoff setzt sich mit thonigem oder kieselgallertigem Schlamme vermengt an ruhigen Stellen zu Boden; urweltlicher Seeschlamm; vergleiche Teichschlamm. —

---

## XLVIII.

## *Ueber das Rutilin.*

Von

G. J. MULDER.

(Vom Verf. aus dem *Bullet. scient. de Néerlande* mitgetheilt.)

Vor langer Zeit hat Braconnot auf eine eigenthümliche Substanz aufmerksam gemacht, welche sich durch Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf das Salicin bildet. Die neuen verdienstvollen Untersuchungen von Piria über das Salicin, welche so viel Licht auf die Zusammensetzung dieser Stoffe werfen, umfassen nicht die Prüfung des von Braconnot angekündigten und von ihm Rutilin genannten neuen Stoffs.

Ich habe früher mitgetheilt (*Journ. B. XVII, p. 298*), dass sich das Phloridzin bei erhöhter Temperatur in Rutilin umwandelt, was das Salicin nicht thut. Sonst sind bei beiden Substanzen die Erscheinungen dieselben.

Diess veranlasste mich, einige Versuche über diesen Stoff anzustellen, namentlich in der Absicht, mit mehr Gewissheit den einfachen Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung des Salicins und des Phloridzinsfest zustellen, der mir zu bestehen schien, welcher aber durch die Arbeit von Stas (*Journ. B. XVII, p. 273*) nicht zulässig zu sein schien.

Nach diesen Versuchen schien es mir, dass dasselbe Radical $C_7 H_5$, welches die Basis der Benzoësäure ist und welches sich so leicht in $C_7 H_6$ umwandelt, auch im Phloridzin, eben so gut wie im Salicin, vorhanden sei, und dass, ohne für den Augenblick die wahre Anzahl der Atome im Phloridzin bestimmen zu wollen, man nicht eine eben so einfache Beziehung hinsichtlich der Zusammensetzung dieser beiden Substanzen leugnen könne, wie sie zwischen ihren Eigenschaften besteht.

Wenn man zu Salicin oder Phloridzin gewöhnliche Schwefelsäure giesst, aber mit der Vorsicht, dass die Temperatur der organischen Substanz sich dabei nicht viel über 10° erhöht, so scheint es, dass man die neugebildeten Körper sogleich wieder zerlegt, wenn man Wasser hinzusetzt; wenigstens verschwindet die rothe Farbe sofort gänzlich.

Setzt man das Gemenge einer höheren Temperatur aus,

so werden die neuen rothen Körper stabiler und können durch mehrere wasserfreie Stoffe getrennt werden. Diese Stoffe sind von verschiedener Natur, und selbst das Rutilin von Braconnot ist ein Gemenge von wenigstens zwei ganz verschiedenen Körpern. Die Umwandlung des Salicins und Phloridzins mittelst der Schwefelsäure in einen rothen Körper ist nicht das einzige Beispiel, welchem man begegnet. Die Zimmtsäure wird durch Schwefelsäure schön roth gefärbt; fügt man Wasser hinzu, so verschwindet die Farbe sogleich. Erhitzt man Benzoësäure mit Schwefelsäure, so wird sie roth gefärbt, aber die Benzoësäure sublimirt bei der Temperatur, wo sich der rothe Körper bildet. Erhitzt man Gallussäure schwach mit Schwefelsäure, so wird sie roth; Wasser scheidet die Gallussäure daraus wieder ab; wenigstens verschwindet die rothe Farbe, und es sondert sich ein Pulver aus, welches die Eigenschaften der Gallussäure besitzt. Nach Robiquet bildet sich bei 140° eine eigenthümliche Säure, welche er Metaellagsäure genannt hat. Endlich findet dasselbe bei mehreren Stearoptenen statt, nämlich bei dem des Muscatöls, des Majoranöls, des Bergamottöls: sie werden mit concentrirter Schwefelsäure roth.

Wollte man allen diesen rothen Körpern, die auf diese Weise entstehen, dasselbe organische Princip zuschreiben, so würde diess eben so gewagt sein, wie wenn man alle die schwarzen Substanzen, welche sich durch Einfluss der Alkalien und Säuren auf andere Stoffe bilden, Humussäure nennen wollte.

Bevor ich die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Salicin unter den Umständen untersuche, welche das Rutilin erzeugen, so wird es gut sein, den rothen Körper genauer zu betrachten, dessen Stas erwähnt und den er durch eine erhöhte Temperatur aus dem Phloridzin erzeugte (*Journ. B. XVII, p. 280*), und noch einen andern, welcher aus dem Salicin dargestellt wird. Ich nenne den ersten Rufin und den zweiten Olivin.

*Rufin.*

Ich erhitzte, wie es Stas angiebt, das Phloridzin in einem Oelbade; es verlor Wasser, schmolz; steigert man die Temperatur, so bemerkt man ungefähr bei 190° in der ganzen Masse ein Aufbrausen, ohne dass sich Gas entwickelt, wohl

aber Wasserdampf. Zu gleicher Zeit färbt sich das Phloridzin roth. Es condensirt sich eine Flüssigkeit ohne Geruch, ohne Geschmack und Farbe*), welche das Lakmuspapier nicht röthet. Bei 255° hörte ich auf, die Temperatur zu steigern, und erhielt sie eine halbe Stunde dabei. Es bleibt eine Masse von harzartigem Ansehen zurück, von schöner rother Farbe, welche spröde und leicht zu pulvern ist, löslich in Alkohol mit Dunkelorangenfarbe, fast unlöslich in Aether. Wasser löst sie mit Hülfe der Siedhitze auf, entfärbt sie aber sofort. Beim Erkalten wird die Flüssigkeit milchicht. Mit schöner rother Farbe löst sie sich in concentrirter Schwefelsäure; durch Wasser wird diese Lösung entfärbt. Es ist diess dieselbe Erscheinung, welche wir bei dem Rutilin wahrgenommen haben, welches sich aus dem Salicin und Phloridzin bei niedriger Temperatur mittelst Schwefelsäure erzeugt. Wenn man die wässerige Auflösung mit Kreide sättigt und den Gips entfernt, so bildet sich ein auflösliches rothes Kalksalz, welches Schwefelsäure enthält, und dieselbe rothe Substanz, die wir *Rufin* nennen; dieselben Substanzen bilden sich sowohl aus dem Phloridzin als dem Salicin, wenn man dieselben unter weiter unten beschriebenen Umständen mit Schwefelsäure behandelt.

Chlorwasserstoffsäure löst es nicht auf; Salpetersäure wirkt in der Kälte nicht darauf ein, löst es indessen mit Hülfe einer gelinden Wärme auf, indem sie es schwärzt und zugleich zersetzt. Ammoniak und kaustisches Kali lösen es in der Kälte mit schöner rother Farbe; verdünnte Schwefelsäure fällt es in seiner ursprünglichen Form aus der alkalischen Lösung heraus.

Die Analyse dieses Körpers, von zwei verschiedenen Bereitungen unmittelbar nach seiner Bildung unternommen, gab mir folgende Resultate:

*) Man muss sich hüten, Phloridzin anzuwenden, welches nicht vollkommen weiss ist, wenn es trocken ist. Das an der Luft getrocknete Phloridzin kann durch seine Weisse eine grosse Menge färbender Substanz verhüllen, welche bei 255° saure Dämpfe giebt. Das reine Phloridzin giebt davon nicht die geringsten Spuren. Wird der Versuch in einer gebogenen Glocke angestellt, welche in Quecksilber taucht, so zeigt sich nach dem Versuche genau die gleiche Menge der Luft, wie vorher darin die atmosphärische Luft betragen hat, so dass durchaus keine Gasentwickelung stattfand.

1) 0,254 Gr. gaben 0,555 Gr. Kohlensäure 0,122 Wasser
2) 0,194 - - 0,430 - - 0,090 -

Diese Analysen wie alle folgenden wurden angestellt mit Kupferoxyd und chlorsaurem Kali, welches in das Ende der Verbrennungsröhre gebracht worden war; ein Verfahren, das sehr leicht auszuführen ist und bei der Analyse schwer verbrennlicher Substanzen sehr genaue Resultate giebt.

0,364 lufttrockenes Phloridzin verloren bei 235° 0,060, diess beträgt 16,5 p.C. Stas fand dabei 15,3 P. C., die folgende Berechnung giebt 16,7 P. C., wenn man das Rufin mit $C_{21}$ $H_{30}$ $O_{12}$ vergleicht, d. h. mit einem Atom krystallisirtem Phloridzin.

Nach den mitgetheilten Thatsachen haben wir:

| | Gefunden 1 | Gefunden 2 | At. | Berechn. |
|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 64,19 | 64,16 | 14 | 64,56 |
| Wasserstoff | 5,34 | 5,16 | 14 | 5,27 |
| Sauerstoff | 30,47 | 30,68 | 5 | 30,17 |

Indem das Phloridzin Wasser verliert, wird es also Rufin, denn $2\ (C_{21}\ H_{30}\ O_{12}) = C_{42}\ H_{60}\ O_{24} = 3\ (C_{14}\ H_{14}\ O_5) + 9\ H_2\ O$. Zwei Atome Phloridzin geben also drei Atome Rufin, indem sie 9 At. Wasser verlieren, bei erhöhter Temperatur. Später werden wir auf diesen merkwürdigen Körper zurückkommen.

*Olivin.*

Wenn man auf einmal concentrirte Schwefelsäure auf Salicin giesst, so bildet sich gewöhnlich ein eigenthümlicher olivenfarbiger Körper, ohne dass sich ein anderer Körper ausser Wasser erzeugte. Um das Salicin nicht mit Entwickelung von schwefliger Säure zu zersetzen, so darf man nicht mehr davon nehmen als 2 bis 3 Grammen und den Versuch nur bei einer Temperatur von 12° bis 15° machen. Nicht immer gelingt derselbe, aber bei dieser Vorsichtsmaassregel schlägt er meist nicht fehl. Im Augenblick, wo Salicin und Schwefelsäure sich berühren, hört man ein Geräusch, die Temperatur steigt, und wenn sie nicht 78° überschreitet, so entwickelt sich keine schweflige Säure. Man erhält auf diese Weise ein Product, welches sich nicht bilden würde, wollte man die Säure mit dem Salicin bei einer niedrigern Temperatur

nach und nach mengen und so, dass man die Wärme nur vorsichtig steigen lässt, wie wir später sehen werden.

Um den olivenfarbenen Körper ganz rein zu erhalten, braucht man nur den Rückstand vor der Zersetzung mit Wasser zu waschen, was sehr leicht von Statten geht; man entfernt auf diese Weise alle Schwefelsäure, welche mit dem neuen Producte nicht verbunden ist, sondern nur sehr schwach anhängt.

1. 0,371, bei 130° getrocknet, gaben 0,934 Kohlensäure, 0,157 Wasser.

2. 0,380 gaben 0,957 Kohlensäure, 0,168 Wasser.

| | 1. | 2. | At. | Berechn. |
|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 69,61 | 69,66 | 14 | 69,27 |
| Wasserstoff | 4,70 | 4,91 | 12 | 4,84 |
| Sauerstoff | 25,69 | 25,43 | 4 | 25,89 |

Dieser Körper unterscheidet sich also von dem vorigen nur dadurch, dass er ein Atom Wasser weniger enthält. Aus dem Salicin bildet er sich auf folgende Art: 2 $(C_{21}\ H_{28}\ O_{11})$ = $C_{42}\ H_{56}\ O_{22}$ oder 2 Atome krystallisirten Salicins, diese sind gleich 3 $(C_{14}\ H_{12}\ O_4) + 10$ At. Aq.

Indem also die Schwefelsäure aus 2 At. Salicin 3 At. Olivin erzeugt, scheidet sie 10 At. Wasser ab.

Die Eigenschaften dieses Körpers sind folgende: das Olivin bildet ein krystallinisches Pulver, von tiefer olivengrüner Farbe, ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, in Olivenöl und Terpentinöl. Mit Hülfe gelinder Wärme löst es die concentrirte Schwefelsäure mit violetter Farbe. Verdünnte Schwefelsäure löst es nicht. Selbst kochende Chlorwasserstoffsäure verändert es weder, noch löst sie dasselbe. Salpetersäure greift es in der Kälte nicht an. In der Hitze bildet sie damit einen schönen rothen Körper, der in der Säure unlöslich ist, eben so in Wasser, Alkohol; aber mit brauner Farbe in Kali und Ammoniak löslich. Kochende Salpetersäure zersetzt das Olivin in gasförmige Producte, nachdem sie es mit rother Farbe vorher aufgelöst hat. Kochendes kaustisches Kali und Ammoniak lösen das Olivin nicht. Wird es erhitzt, so stösst es, ehe es empyreumatische Producte liefert, den Geruch nach Piria's Salicylwasserstoff aus.

*Rutilin.*

Unter diesem uneigentlichen Namen wollen wir die Körper studiren, welche sich während der Einwirkung der Schwefelsäure auf das Salicin bilden, indem wir die Erfahrungen dabei anwenden, welche wir bei dem Rufin und dem Olivin erlangt haben, zweien Körpern, welche dasselbe Radical enthalten, $C_7\ H_6$, deren Molecüle indessen in verschiedener Art gruppirt sind. Das Rufin ist zusammengesetzt aus: $2\ (C_7\ H_6\ O_2) + aq$. Olivin aus $C_7\ H_6\ O_2$. Das erstere unterscheidet sich daher von dem zweiten durch $\frac{1}{2}$ At. Wasser, das mit diesem verbunden ist.

Wenn man kleine Portionen Salicin in concentrirte Schwefelsäure wirft, so sieht man die Säure sich roth färben, mit einem Stich in's Orange. Das Salicin löst sich gänzlich darin auf. Gebraucht man die Vorsicht, nur kleine Portionen hineinzuwerfen, und zwar von feingepulvertem Salicin, so erhält man eine Flüssigkeit, die sich durch Wasser vollkommen entfärbt, aber nicht mehr alles Salicin wieder bildet. Wird die entfärbte Flüssigkeit mit Kreide gesättigt, so wird sie von Neuem wieder roth, und zwar ein wenig orange, und enthält dann, ausser unverändertem Salicin ein Kalksalz des Rufin's, verbunden mit Schwefelsäure. Ganz dieselben Erscheinungen finden bei dem Phloridzin statt; aber da sich dieses, mit Schwefelsäure in Berührung, erst bei 30° roth färbt, so muss man das Gemenge dieser Temperatur aussetzen.

Wirft man grössere Mengen Salicin in die Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur, so färbt sich dieselbe gleichfalls roth, mit einem Stich in's Orange, aber der grösste Theil des Salicins ballt sich zusammen in eine cohärente Masse, die mehr oder weniger bräunlich ist, an welche sich neue Mengen von hinzugefügtem und von den Säuren verändertem Salicin anhängen. Zu gleicher Zeit sieht man sehr deutlich, dass die Schwefelsäure flüssiger wird. Wasser würde, wenn man es hinzufügte, die Masse nicht mehr entfärben, es bildet damit eine Flüssigkeit, welche den Anblick von Johannisbeersaft, mit Gerstenschleim gemischt, hat. Es ist diess ein Gemenge eines rothen und weissen Stoffes, welche durch das Filtrum nicht abgeschieden werden können, da sie hindurchgehen. Mit Kreide gesättigt, erhält man aus der Flüssigkeit

dasselbe Kalksalz, dessen wir oben erwähnten, und einen andern Körper, auf den wir sogleich kommen werden.

Wenn man statt Wasser Alkohol zu der letzten rothen Masse aus Salicin und Schwefelsäure hinzufügt, so färbt sich dieser braunviolett, löst die feste Masse auf und lässt einen weissen krystallinischen Stoff fallen, welcher alle Eigenschaften des Salicins hat.

Hat man die braune Substanz in Alkohol gelöst und von dem weissen Niederschlage getrennt, so scheidet man durch Kreide dasselbe Kalksalz daraus ab, welches eben erwähnt worden ist. Sättigt man indessen die Flüssigkeit mit der Kreide, so bemerkt man eine andere Substanz, welche tief braun ist, unlöslich in Wasser und Alkohol. Sie erscheint zerstreut in dem Gemenge von kohlensaurem und schwefelsaurem Kalk, wie Stücke eines harzartigen Körpers, und erzeugt sich mehr und mehr, indem die durch Kreide neutralisirte Flüssigkeit verdampft wird. Ist dieselbe vollkommen neutral, so wird sie durch die Verdampfung sauer, es scheiden sich schwefelsaurer Kalk und Flocken von dieser braunen Substanz ab, so dass man genöthigt ist, die Sättigung mittelst kohlensauren Kalks einige Male zu wiederholen, um endlich eine rothe Auflösung zu erhalten, welche verdampft werden kann, ohne sauer zu werden. Die verdampfte Flüssigkeit giebt von Neuem dasselbe Kalksalz, von dem schon mehrmals die Rede gewesen.

Die braune Substanz, welche mit dem schwefelsauren Kalk gemengt geblieben, ist das wahre Rutilin von Braconnot. Es bildet sich jedesmal, wenn man die Temperatur über 20° steigen lässt, so dass man sich um so mehr davon verschafft, je kürzer die Intervalle sind, in denen man das Salicin mit der Schwefelsäure zusammenbringt. Die Säure verändert sich durch die Zersetzung, welche sie herbeiführt, und die erhöhte Temperatur führt Bildung des braunen Körpers mit sich. So entsteht auch der braune Körper, der sich mit den Basen verbindet, wenn man ein Gemenge von Schwefelsäure und Salicin, das in der Kälte mit Vorsicht bereitet ist, der Temperatur von 20°, 30°, 40°, 50°, 60°, 70° aussetzt, so dass sich derselbe in demselben Verhältniss darin in einer grossen Menge bildet. Bei 78° erzeugt das Salicin mit der Schwefel-

säure schweflige Säure; man muss sich daher hüten, diese Temperatur zu erreichen.

Man würde sich indessen irren, wollte man glauben, es sei möglich, die ganze Menge des braunen Körpers zu erhalten, die sich gebildet hat. Dieser ist nämlich in Schwefelsäure löslich, die Flüssigkeit hält also selbst den grössten Theil davon aufgelöst zurück, wenn man Schwefelsäure im Ueberschuss angewendet hat. Es ist also eine Bedingung, um hinreichende Quantitäten davon zu erhalten, wenig Schwefelsäure anzuwenden. Die zweite Bedingung ist, die Schwefelsäure so schnell wie möglich zu entfernen, und zwar mittelst Substanzen, die kein Wasser enthalten. Alkohol und Aether können ihn abscheiden, obwohl mit einigem Verlust. Hat man die Schwefelsäure entfernt, welche mit dem Salicin bei 30° — 70° gemischt worden war und welche orangeroth gefärbt ist, so fügt man zu der dunkelbraunen zurückbleibenden Masse wasserfreien Alkohol, schüttelt diesen damit und entfernt den Alkohol, welcher die überschüssige Schwefelsäure mit dem oft erwähnten rothen Körper löst; man verfährt auf diese Weise mehrmals.

Hat man den braunen Körper endlich in einem Mörser zerrieben, mit Alkohol gewaschen, so bringt man ihn auf's Filter, wäscht mit Wasser, so lange als noch ein Barytsalz Spuren freier Schwefelsäure anzeigt.

Ein anderes Mittel, die überschüssige Schwefelsäure zu entfernen, ist der Aether, der sorgfältig vom Wasser befreit ist. Wird Aether mit dem von der Schwefelsäure veränderten Salicin gemengt, so verbindet er sich mit jener; man erhält zwei Schichten, von denen die untere violettblau, die obere milchicht-weiss ist und aus Aether, vermischt mit Schwefelsäure, besteht. Man entfernt die obere Schicht, giesst von Neuem Aether darauf und wiederholt diess einige Male. Ist der grösste Theil der Schwefelsäure entfernt, so fällt man das Rutilin mittelst wasserfreien Alkohols aus dem ätherischen Gemenge, sammelt es auf einem Filter, wäscht es mit Alkohol und dann mit Wasser aus.

Wasserhaltiger Alkohol würde hierbei die grösste Menge des Rutilins verloren gehen lassen, man darf ihn daher nicht anwenden. Es war vorauszusehen, dass das Rutilin, bei verschiedenen Temperaturen dargestellt, weder dieselben Eigen-

schaften noch dieselbe Zusammensetzung haben würde. Bei niedrigen Temperaturen gebildet, also z. B. bei 30—40°, hat es im feuchten Zustande das Ansehen eines durchscheinenden Gelées von blasser braunvioletter Farbe. In diesem Zustande getrocknet, bietet es ein schönes violettes Pulver dar, welches unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether ist, sich nicht mit den Basen verbindet, aber sich in Salpetersäure und Schwefelsäure mit seiner ursprünglichen Farbe auflöst. Heisse Salpetersäure zerlegt es unter starker Gasentwickelung und rother Färbung.

Zwischen 30—70° gebildet, wird es immer tiefer gefärbt, je nach der Temperatur, bei welcher es entstanden ist; bei hoher Temperatur giebt es nicht den braunen Gelée, sondern ein hartes Pulver, welches nach dem Trocknen schwer zu pulvern ist und eine sehr tiefe braune Farbe besitzt.

Wie das vorige enthält es eine constante Proportion von Schwefelsäure, ist gleichfalls in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, wie auch in den kaustischen Alkalien, löst sich schwieriger in Säuren, bietet jedoch mit der Salpetersäure dieselben Erscheinungen dar.

Die Analyse dieses Körpers ist sehr schwierig auszuführen. Wie bei der Humussäure, genügt das Kupferoxyd nicht allein, um ihn zu verbrennen. Ich habe ihn mit Bleioxyd, Kupferoxyd und chlorsaurem Kali analysirt; in 2 Fällen wandte ich chromsaures Bleioxyd an.

Rutilin, bei ungefähr 40° dargestellt. I. und II. rühren von verschiedenen Bereitungen her.

I. 0,231, in Salpetersäure gelöst und mit Chlorbaryum gefällt, gaben 0,113 schwefelsaure Baryterde.

II. 0,26 gaben dabei 0,114 schwefelsaure Baryterde.

I. 0,207 gaben 0,496 $\ddot{C}$ und 0,088 $\dot{H}$.

II. 0,230 gaben 0,549 $\ddot{C}$ und 0,095 $\dot{H}$.

| | 1. | 2. | At. | Ber. |
|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 66,25 | 66,87 | 28 | 67,07 |
| Wasserstoff | 4,72 | 4,59 | 24 | 4,70 |
| Sauerstoff | 12,62 | 13,47 | 4 | 12,53 |
| Schwefelsäure | 16,41 | 15,07 | 1 | 15,70. |

Die Formel stellt $4(C_7 H_6 O_1)$, $S O_3$ dar, oder das Monoxyd des Radicals $C_7 H_6$, welches sich mit Schwefelsäure verbunden hat.

es einmal getrocknet, so löst kochendes kaustisches Kali
ht die geringste Menge davon auf; aber noch mit überschüs-
en Säuren verbunden, bilden Ammoniak, Natron und Kali
nit Salze von dunkelbrauner Farbe, welche beim Abdampfen,
e schon oben bemerkt wurde, sauer werden. Es ist nämlich
s Rutilin, welches sich aus dem rothen Kalksalze abscheidet
d sich mit dem Gipse mengt. Alle Anstrengungen, die da-
t verbundene Säure zu entfernen, um die Eigenschaften des
yds vom Radical $C_7H_6$ zu untersuchen, waren vergeblich.
ist diess das Rutilin im ersten Zustande seiner Reinheit.

Rutilin bei ungefähr 55° gebildet. I. und II. sind ver-
hiedene Bereitungen.

I. 0,308 gaben 0,185 schwefelsaure Baryterde.
0,152 gaben 0,331 $\ddot{C}$ und 0,055 $\dot{H}$.
II. 0,328 gaben 0,219 schwefelsaure Baryterde.
0,228 gaben 0,497 $\ddot{C}$ und 0,084 $\dot{H}$.

| | 1. | 2. | At. | Ber. |
|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 60,22 | 60,00 | 35 | 59,91 |
| Wasserstoff | 4,02 | 4,09 | 30 | 4,20 |
| Sauerstoff | 15,21 | 12,96 | 6 | 13,44 |
| Schwefelsäure | 20,65 | 22,95 | 2 | 22,45. |

Die Formel kann zerlegt werden in $4(C_8H_6O_1)$, $2SO_3 +$ $H_6O_2$. Bei einer erhöhten Temperatur bildet sich also das-
be Monoxyd des Radicals $C_7H_6$, aber zu gleicher Zeit auch
s Bioxyd oder das Olivin, welches oben beschrieben ist und
lches sich mit dem ersten mengt.

Vielleicht ist die Zusammensetzung des letzten Rutilins:

$$4(C_7H_6O_1), SO_3 + C_7H_6O_2, SO_3.$$

Ich habe noch das Rutilin, bei 70° gebildet, untersucht.
e Zusammensetzung desselben unterscheidet sich von der des
ztern nur dadurch, dass 1 At. $SO_3$ durch $C_7H_6O_2$ ersetzt
orden ist.

Rutilin bei ungefähr 70°.
0,236 gaben 0,558 $\ddot{C}$ und 0,097 $\dot{H}$.
0,313 gaben 0,132 schwefelsauren Baryt.

| | Gef. | At. | Ber. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 65,80 | 42 | 66,88 |
| Wasserstoff | 4,59 | 36 | 4,64 |
| Sauerstoff | 18,31 | 9 | 18,61 |
| Schwefelsäure | 11,30 | 1 | 10,37. |

Diess giebt $4(C_7 H_8 O_1)$, $SO_3 + 2(C_7 H_8 O_2)$.

Hiernach ist das Rutilin eine reine Substanz, wenn die Temperatur nicht 40° überschreitet; es ist dann aus einer organischen Substanz und Schwefelsäure gebildet. Die organische Substanz ist das Monoxyd von $C_7 H_8$. Ueber diese Temperatur hinaus erhitzt, enthält es 2 verschiedene Oxyde desselben Radicals, welche sich mit Schwefelsäure verbunden haben.

Unter den Producten, welche sich gleichzeitig mit der Bildung der beschriebenen Substanzen erzeugen, begegnen wir der rothen Substanz, von der schon öfter die Rede gewesen, und welche Rufin ist, das sich mit der Schwefelsäure verbunden hat.

*Rufinschwefelsaurer Kalk.*

Die rothen schwefelsauren Flüssigkeiten, welche aus dem Salicin mittelst Schwefelsäure bei verschiedenen Temperaturen erhalten worden sind, enthalten alle dieselbe Pflanzenschwefelsäure, die sich mit den Basen verbinden kann. Man erhält ein Kalksalz, welches leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol ist, wenn man die alkoholischen Flüssigkeiten, aus denen das Rutilin abgeschieden worden ist, mit Kreide übersättigt und bis zur Trockne eindampft. Wasser löst eine rothe Substanz daraus auf, welche das in Rede stehende Salz ist.

Wird die Lösung beim Abdampfen sauer, so fügt man von Neuem Kreide hinzu, filtrirt ab und dampft im Marienbade ein. Der Rückstand wird mit Alkohol behandelt, der das unveränderte Salicin auszieht. Getrocknet bei 130°, wie alle anderen Substanzen, gab mir die Analyse:

0,165 verbrannt und der Rückstand mit Schwefelsäure gesättigt, gaben 0,032 schwefelsaure Kalkerde oder 8,06% Kalk.

0,4925, in Salpetersäure gelöst und durch Chlorbaryum niedergeschlagen, gaben 0,322 schwefelsaure Baryterde oder 22,48% Schwefelsäure.

0,5055 gaben 0,745 $\ddot{C}$ und 0,190 $\dot{H}$.

In 0,5055 befinden sich 0,0407 Kalk, welcher 0,032 Kohlensäure zurückhält; diess giebt 0,777 $\ddot{C}$ im Ganzen *). Also besteht das Kalksalz aus:

*) Directe Versuche haben mir gezeigt, dass bei der Analyse einer organischen Substanz, die mit Kalk und Schwefelsäure verbunden ist, indem man sie mit einem Gemenge von Bleioxyd und Kupferoxyd mengt, der Kalk Kohlensäure zurückhält.

| | Gef. | At. | Ber. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 42,50 | 28 | 43,69 |
| Wasserstoff | 4,18 | 32 | 4,08 |
| Sauerstoff | 22,78 | 12 | 24,50 |
| Kalkerde | 8,06 | 1 | 7,27 |
| Schwefelsäure. | 22,48 | 2 | 20,46. |

Die Formel stellt also $2(C_{14}H_{14}O_5), SO_3 2Aq + SO_3, CaO$ dar.

Diess ist für die organische Substanz ganz dieselbe Zummensetzung, wie wir sie bei dem Rufin finden, das bei 235° s dem Phloridzin dargestellt worden ist. Das Rufin scheint ch also mit der Schwefelsäure zu verbinden und eine Pflannschwefelsäure damit zu bilden, welche mit der Hälfte der rin enthaltenen Schwefelsäure Basen sättigt.

Die Eigenschaften des Salzes sind folgende: Es bildet ein stanienbraunes Pulver, welches in wenig Wasser löslich ist, ılöslich in Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen. Schwelsäure löst es mit rother Farbe auf; wird Wasser hinzugessen, so verschwindet die Farbe. Verdünnte Schwefelsäure st es fast ohne Farbe auf; verdünnte Chlorwasserstoffsäure ngegen mit rothbrauner Farbe; verdünnte Salpetersäure löst farblos auf und zersetzt es dabei wahrscheinlich; denn wird mmoniak hinzugefügt, so färbt sich die Flüssigkeit citronenelb. Starke und kochende Salpetersäure löst es auf, indem es ch citronengelb färbt.

Mittelst doppelter Zersetzung bereitet man sich das rufinhwefelsaure Bleioxyd, welches unlöslich in Wasser und von assrother Farbe ist. Schwefelwasserstoffgas trennt davon die ufinschwefelsäure; diese indessen zerlegt sich beim Eindamen, wenn sie nicht mit einer Basis gesättigt ist. Die freie iure kann indessen angewendet werden, um andere Salze darıstellen, z. B. das Kupfer-, Silber-, Quecksilbersalz, welche Wasser löslich sind. Das Kalksalz zieht aus der Luft Feuchgkeit an.

Man stellt die Rufinschwefelsäure auch aus dem Rufin dar, enn man es in Schwefelsäure auflöst.

Die mit Kreide gesättigte Auflösung giebt ein Kalksalz, elches genau dieselben Eigenschaften besitzt.

Wenn man die Schwefelsäure, die das Salicin oder Phlolzin verändert hat, mit Kreide sättigt, nachdem man sie vorır mit Wasser verdünnt hat, und die neutrale rothbraune Flüs-

sigkeit durch das Filtrum trennt, so kann man ein rufinschwefelsaures Kalksalz mittelst Alkohol trennen, der es in gallertartiger Gestalt niederschlägt. Dieses Salz ist neutral und zersetzt sich, wenn man es in Wasser auflöst und abdampft, in das oben erwähnte Salz, indem es 1 At. schwefelsaure Kalkerde verliert. Das neutrale rufinschwefelsaure Salz hat dieselben Eigenschaften wie das zweifach-rufinschwefelsaure Salz, nur dass es leichter Feuchtigkeit anzieht.

0,344 des bei 130° getrockneten Salzes gaben 0,324 schwefelsaure Baryterde = 32,37 § $SO_3$.

0,171 gaben 0,043 schwefelsaure Kalkerde = 10,44 § CaO.

0,538, in denen 0,056 Kalkerde, gaben 0,657 $\ddot{C}$, 0,16 $\dot{H}$.

Diess giebt:

| | Gef. | At. | Ber. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 33,77 | 14 | 34,21 |
| Wasserstoff | 3,30 | 16 | 3,19 |
| Sauerstoff | 20,12 | 6 | 19,18 |
| Kalkerde | 10,44 | 1 | 11,38 |
| Schwefelsäure | 32,37 | 2 | 32,04 |

$= C_{14}H_{14}O_5, SO_3, Aq + CaO, SO_3.$

Phloridzin, bei 30° mit Schwefelsäure behandelt u. s. w., gab ein rufinschwefelsaures Salz, welches alle Eigenschaften des ersten Salzes hatte und folgende Zusammensetzung besass:

0,228 gaben 0,202 schwefelsaure Baryterde oder 30,45 § $SO_3$.

0,166 gaben 0,058 schwefelsaure Kalkerde oder 14,51 § CaO.

0,47 in denen 0,068 Kalkerde sind, gaben 0,500 + 0,053 $\ddot{C}$ und 0,144 $\dot{H}$.

| | Gef. | At. | Ber. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 32,53 | 28 | 32,37 |
| Wasserstoff | 3,40 | 32 | 3,02 |
| Sauerstoff | 19,11 | 12 | 18,15 |
| Kalkerde | 14,51 | 3 | 16,14 |
| Schwefelsäure | 30,45 | 4 | 30,32 |

$= 2(C_{14}H_{14}O_5), SO_3, 2Aq + 3CaO, SO_3$. Die Verschiedenheit von dem erst untersuchten Salze liegt nur in der Bereitung.

*Résumé.*

Aus den Versuchen, welche wir über das Salicin und Phloridzin kennen, können wir schliessen:

1) Die Schwefelsäure trennt, wenn sie mit dem Salicin plötzlich in Berührung kommt, davon nur Wasser und erzeugt

nur einen olivenfarbigen Stoff (Olivin), der die Zusammensetzung $C_7 H_6 O_2$ besitzt. Es ist diess das Bioxyd vom Radical $C_7 H_6$. Das Salicin selbst kann nach Piria dargestellt werden durch $C_{21} H_{28} O_{11}$, und seines Wassers beraubt ist es $C_{21} H_{24} O_9$ oder $= 3(C_7 H_6 O_2 + Aq)$.

2) Wird das Phloridzin einer Temperatur von 235° ausgesetzt, so liefert es einen rothen Körper, indem es nur Wasser verliert; dieser besteht aus $C_{14} H_{14} O_5$. Die Menge des entwickelten Wassers ist genau die, welche die Formel des Phloridzins, $C_{21} H_{30} O_{12}$, erfordert, um $C_{14} H_{14} O_5$ zu bilden. Der rothe Körper (das Rufin) unterscheidet sich daher von dem vorigen nur durch ½ At. Wasser, denn $\frac{C_{14} H_{14} O_5}{2} = C_7 H_6 O_2 + \frac{1}{2} Aq$. Das Rufin und das Olivin, dargestellt aus dem Salicin und dem Phloridzin, ohne dass diese etwas anderes als Wasser verlieren, unterscheiden sich daher von einander nur durch die Elemente des Wassers.

3) Das Rufin ist ein basischer Körper, welcher sich mit 2 At. Schwefelsäure verbindet, von denen das eine 1 At. unorganischer Basis sättigt. Diese Säure entsteht unmittelbar, wenn man Rufin, bei 235° aus dem Phloridzin erhalten, in Schwefelsäure löst. Die Pflanzenschwefelsäure erzeugt sich indessen auch aus dem Salicin mittelst der Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur und aus dem Phloridzin bei 30°. In beiden Fällen haben wir, sowohl aus dem Phloridzin als dem Salicin, nur denselben rothen Körper erhalten, $C_{14} H_{14} O_5$, welcher aus dem Salicin und dem Phloridzin durch Wasserverlust und eine veränderte Anordnung der Atome entsteht.

Diese Rufinschwefelsäure bildet mit derselben Basis unter verschiedenen Umständen verschiedene Salze. 3 Kalksalze sind untersucht worden, welche gebildet waren aus:

I. $C_{28} H_{28} O_{10}, SO_3, 2Aq + CaO, SO_3$

II. $C_{28} H_{28} O_{10}, 2SO_3, 2Aq + 2CaO, SO$

III. $C_{28} H_{28} O_{10}, SO_3, 2Aq + 3CaO, SO_3$.

Das Rufin bildet also eine wirkliche Basis, welche sich mit der Schwefelsäure (oder irgend einer andern?) zu schwefelsaurem Rufin verbindet, welches sich wiederum mit schwefelsauren Salzen mit unorganischer Basis verbinden kann.

Abgesehen von dem zweiten Salze $= C_{14} H_{14} O_{10} + 2SO_3, Aq$

ist das schwefelsaure Rufin des ersten und letzten Salzes = $2(C_{14}H_{14}O_5)$, 2Aq + $SO_3$.

Das schwefelsaure Rufin nähert sich daher wesentlich der Benzoëschwefelsäure; das Rufin selbst unterscheidet sich von der Benzoësäure $C_{14}H_{10}O_3$ nur durch $2H_2O$.

4) Bei einer erhöhten Temperatur bildet sich, sowohl aus dem Salicin als dem Phloridzin, durch die Einwirkung der Schwefelsäure ein anderes Oxyd des Radicals $C_7H_6$, nämlich das Monoxyd $C_7H_6O$, welches mit der Schwefelsäure einen unlöslichen und neutralen Körper bildet, $C_{28}H_{24}O_4$, $SO_3$: das Rutilin von Braconnot im Zustande der höchsten Reinheit. Die gleichzeitig entstehenden Körper konnten noch nicht abgeschieden werden. Wenn 2 At. Salicin 1 At. Rutilin bilden, so hat man

$$\begin{array}{rrr} 42C & 48H & 18O \\ -\ 28C & 24H & 4O \\ \hline 24C & 24H & 14O. \end{array}$$

Während der Zersetzung entwickelt sich nichts, indessen entsteht gleichzeitig Rufin = $C_{14}H_{14}O_5$; es müssen also während der Umwandlung noch neue Substanzen entstehen.

5) Wenn die Temperatur sich auf 50°—70° erhöht, so wird das Rutilin ein Gemenge von 2 verschiedenen Oxyden des Radicals $C_7H_6$, des Monoxyds und Bioxyds, von denen das erste sich von Neuem mit der Schwefelsäure verbindet, um eine neutrale Verbindung zu bilden, die mit einem Ueberschusse irgend einer Säure sich mit den Alkalien zu löslichen Salzen verbindet, welche eine dunkelbraune Farbe besitzen. Je näher die Temperatur an 70° ist, desto mehr Bioxyd enthält das Rutilin eingemengt. Bei 78° zerlegen sich die Körper und geben schweflige Säure und ein kohliges Product.

6) Hr. Piria hat eine ölige Substanz aus dem Salicin dargestellt, indem er es mit zweifach-chromsaurem Kali und Schwefelsäure destillirte. Dieses Oel kann sich unmittelbar aus dem Salicin bilden, indem es nichts weiter als Wasser verliert, denn:

$1\frac{1}{2}(C_{14}H_{12}O_4) = C_{21}H_{18}O_6$; das Salicin = $C_{21}H_{24}O_9$ verliert also $3H_2O$, um Salicylwasserstoff zu bilden. Dieser unterscheidet sich vom Rufin durch nichts als $H_2O$. Die oxydirenden Körper erzeugen daher denselben wahrscheinlich nicht,

sondern vielmehr die Schwefelsäure, indem sie die Elemente des Wassers daraus abscheidet. Setzt man das Salicin sehr vorsichtig einer höhern Temperatur aus, so giebt es, ohne sich zu färben, den sehr deutlichen charakteristischen Geruch nach Piria's Salicylwasserstoff; bald aber bilden sich empyreumatische Gasarten und es ist unmöglich, den Salicylwasserstoff zu sammeln.

Dem rohen Salicylwasserstoff findet sich stets Rufin beigemengt.

7) Wird Salicylwasserstoff mit heissem kaustischen Kali zusammengebracht, so wird es rothbraun (*Piria, Journ. Bd. XVII, S. 253*). Vielleicht bildet sich in diesem Momente Rufin: $C_{14}H_{14}O_5$ aus $C_{14}H_{12}O_4$.

8) Das freie Phloridzeïn von Stas wird von ihm dargestellt durch $C_{64}H_{90}N_6O_{42}$. Reducirt man diese Zahlen auf 1 Aeq. Ammoniak, so sind sie fast dieselben wie: $C_{21}H_{24}O_{13} + N_2H_6 = 1\frac{1}{2}(C_{14}H_{14}O_5, H_2O), O_4 + N_2H_6$. Es scheint mir also, dass das Phloridzeïn sich bilde, indem es 4 At. Sauerstoff unter der Einwirkung des Ammoniaks absorbire.

Folgendes sind Stas's Analysen und die damit übereinstimmende Berechnung:

| | 1. | 2. | 3. | 4. | 5. | At. | Ber. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 49,0 | 48,8 | 48,1 | 49,2 | — | 21 | 49,1 |
| Wasserstoff | 5,6 | — | 5,8 | 5,7 | 5,6 | 30 | 5,7 |
| Stickstoff | 5,0 | 5,4 | 5,1 | — | — | 2 | 5,4 |
| Sauerstoff | 41,4 | — | 41,0 | — | — | 13 | 39,8. |

9) Stas's Analysen des wasserhaltigen und geschmolzenen Phloridzins geben zu viel Kohlenstoff in Vergleich mit denen von Erdmann und Marchand, denen von Ettling und den meinigen, als dass man die Formeln $C_{32}H_{42}O_{18}$ und $C_{32}H_{36}O_{15}$ annehmen könnte. Das Bleisalz ist nach Stas selbst so schwankend, dass man es nicht zur Bestimmung des Atomgewichtes benutzen kann. Ausserdem hatte Stas, der aus dem Salze bei 140° kein Wasser austreiben konnte, es jedoch bis 170° erhitzte, wahrscheinlich einen anderen Körper als getrocknetes Phloridzin. Bei 200° bildet sich das Rufin aus dem Phloridzin, indem dieses Wasser verliert. Wahrscheinlich beginnt die Veränderung des Phloridzins in Rufin schon bei 170°, wenn Bleioxyd zugegen ist, denn nach Stas wird die Farbe des Bleisalzes bei 170° schon dunkelgelb. Vielleicht bildet sich ein

eigenthümlicher Körper, $C_{21}H_{22}O_8$, welcher sich im Phloridzin findet, denn $C_{21}H_{30}N_2O_{13} = C_{21}H_{22}O_8, O_4 + N_2H_6 + H_2O$. Stas's Angaben der Analyse des Bleisalzes bei 170° werden für die organische Substanz sehr gut ausgedrückt durch $C_{21}H_{22}O_8$, diess ist: $C_{21}H_{24}O_9 - H_2O$ oder $1\frac{1}{2}(C_{14}H_{14}O_5), \frac{1}{2}H_2O$.

Diess ist also Rufin, welches noch etwas Wasser zurückhält. Wir haben für die organische Substanz, die mit Bleioxyd verbunden war, bei 170°:

| | Stas's Analysen | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 1. | 2. | 3. | At. | Ber. |
| Kohlenstoff | 63,4 | 63,1 | 62,6 | 21 | 63,2 |
| Wasserstoff | 5,1 | 5,3 | 5,4 | 22 | 5,3 |
| Sauerstoff | 31,4 | 31,6 | 32,0 | 8 | 31,5. |

Die Rechnung drückt also genau die Ergebnisse der Analysen aus. Es bleibt also noch übrig, den Körper $C_{21}H_{22}O_8$ zu isoliren.

---

In einem der nächsten Hefte werde ich einige Versuche über dieselben Gegenstände und die, welche die Abhandlung des Hrn. Stas bilden, in Verbindung mit mehreren des Hrn. Mulder, den Lesern mittheilen. So weit sie jetzt vorgeschritten sind, haben sie nur dazu dienen können, die Ansichten des Hrn. Mulder auf das Entschiedenste zu bestätigen.

R. F. Md.

---

## XLIX.

## *Ueber die Producte der langsamen Verbrennung des Alkohols und Aethers mittelst des Platindrahts.*

Von

MARTENS.

(*Bullet. de l'Academie Roy. de Bruxelles* T. VI, No. 2.)

Im Februar 1837 habe ich der Akademie einige Beobachtungen über die Producte der langsamen Verbrennung des Alkohol- und Aetherdampfes mittelst mehr oder weniger glühenden Platindrahts vorgelegt. Die Resultate meiner Versuche hatten mich darauf geführt, dass das Platin unter dem Einflusse der Wärme und

der atmosphärischen Luft den Alkohol und den Aether zu einer unvollständigen oder theilweisen Verbrennung bringe, welche sich im Allgemeinen auf den Wasserstoff des Brennmaterials beschränke und welche mit Alkohol und Holzgeist dieselben Verbindungen erzeuge, welche man erhält, wenn man diese Flüssigkeiten mit Mangansuperoxyd und Schwefelsäure destillirt (*Bullet. 1837, Febr.*). Ich war geneigt zu glauben, dass das Platin durch seine *aëroskopische* Eigenschaft, welche es auf seiner Oberfläche, ganz wie bei den Holzkohlen, verschiedene elastische Flüssigkeiten condensiren lässt, die Verbindung dieser Fluida begünstigen müsse, und zwar fast in demselben Maasse, wie der *status nascens* eines Gases seine Verbindung mit andern Körpern begünstigt. Ich stellte mir die langsame Verbrennung des Alkoholdampfes mittelst Platindrahts identisch vor mit seiner theilweisen Dehydrogenisation durch den Sauerstoff im *status nascens* bei der Destillation des Alkohols mit Mangansuperoxyd und Schwefelsäure. Beide Reactionen können, wie ich bemerkt habe, den Alkohol in Aldehyd umwandeln. Obgleich man indessen gesehen hatte, dass sich bei der Destillation von Alkohol mit Schwefelsäure und Mangansuperoxyd nicht allein Aldehyd bilde, sondern auch Essigsäure, Ameisensäure etc., so glaubte ich doch mit Unrecht einige Zeit, dass der Aldehyd das einzige constante Product der langsamen Verbrennung des Alkoholdampfes mittelst des glühenden Platindrahts sei und dass die andern Substanzen, welchen ich begegnet war, wie die Kohlensäure, Essigsäure u. s. w. nur zufällige Producte seien und von einer zu wenig oder zu weit vorgeschrittenen Verbrennung herrührten, oder vielleicht daher, dass der Aldehyd selbst unter dem Einflusse des Platindrahts oxydirt oder verbrannt sei. So hatte ich bemerkt, dass die Kohlensäure in viel grösserem Maasse sich bildete, wenn der Platindraht heisser war, und dass, wenn derselbe Weissglühhitze besass, die langsame Verbrennung des Alkoholdampfes sich oft in eine vollständige und explodirende Verbrennung umwandelte, durch welche Kohlensäure und Wasser gebildet werden. Hiernach war es leicht vorauszusehen, dass es verschiedene Grade der langsamen oder unvollständigen Verbrennung des Alkohols geben könne und dass, da sich bei der Destillation dieser Flüssigkeit mit Manganoxyd und Schwefelsäure ausser

Aldehyd, Essigsäure, Ameisensäure, Kohlensäure u. s. w. bilden, diese verschiedenen Producte im Allgemeinen auch bei der langsamen Verbrennung des Alkoholdampfes vermittelst heissen Platindrahts entstehen müssen, wenn es wahr ist, dass dieser letztere auf den Dampf durch die Dazwischenkunft (*intermédiaire*) des Sauerstoffes wirkt, ganz eben so, wie der Sauerstoff im *status nascens*, wenn Schwefelsäure auf Manganoxyd einwirkt.

Das Experiment bestätigte diese Theorie vollkommen. Ich hatte schon seit länger als einem Jahre bemerkt, dass sich bei der langsamen Verbrennung von absolutem Alkohol mit einer Lampe, deren Amiantdocht mit einer sehr feinen und engen Platinspirale umgeben war, ein Dampf entwickelte, welcher, in einem Glashelme condensirt, eine durch Essigsäure sehr saure Flüssigkeit gab. Ich bemerkte darauf, dass diese saure Flüssigkeit ausserdem noch Ameisensäure enthielt, obwohl in geringerer Menge; denn als sie durch Ammoniak neutralisirt worden war, erhielt man durch essigsaures Bleioxyd einen Niederschlag von ameisensaurem Bleioxyd, der sich durch Hinzufügen von Alkohol noch vermehrte und, in kochendem Wasser gelöst, beim Erkalten in seiner eigenthümlichen Form herauskrystallisirte.

Der Aldehyd, die Essigsäure, die Ameisensäure bilden sich nicht immer gleichzeitig bei der langsamen Verbrennung des Alkoholdampfes; ich erhielt nämlich öfter als einmal als Product nur sehr schwachen Aldehyd ohne eine saure Beimischung; diess findet meist statt, wenn man die Verbrennung mit einem sehr feinen Platindraht macht, welcher kaum glüht, und in einer Flasche, wo die Luft nur wenig Zutritt hat. Andererseits hat Hr. Stas, welcher mir bei meinen Versuchen in Löwen Hülfe leistete, jetzt dieselben Versuche im Laboratorium des Hrn. Dumas fortgesetzt und oft als Product nur eine saure Flüssigkeit erhalten, ohne die geringste Spur von Aldehyd. Er hat bemerkt, dass diese letztere Substanz sich immer bildet, wenn der Platindraht nicht die sichtbare Rothglühhitze erreicht, und namentlich, wenn man eine schwach erwärmte Platinkugel in eine mit Luft und Alkoholdampf gefüllte Flasche bringt. Es scheint also, dass, je lebhafter die langsame Verbrennung des Alkohols ist, er sich um so mehr oxydire und Säure bilde. Der

erste Grad der Verbrennung wird daher nichts als eine theilweise Dehydrogenisation hervorrufen und zwar bis zu dem Puncte, wo Aldehyd gebildet wird ($C_4 H_8 O_2$). Wirkt eine grössere Menge Sauerstoff auf den Alkoholdampf ein, so wird dieser in Essigsäure umgewandelt ($C_4 H_6 O_3$), sodann in Ameisensäure ($C_4 H_4 O_6$) und endlich, bei vollständiger Verbrennung, in Kohlensäure ($C_4 O_8$), abgesehen von dem Wasser, welches sich bei allen diesen Verbrennungen erzeugt.

Man begreift sehr leicht, dass in den Fällen, wo sich Essigsäure und Ameisensäure erzeugen, sich noch ein wenig Essigäther und Ameisenäther bilden kann, in Folge der Einwirkung der zuvor entstandenen Säuren auf den Alkoholdampf; diess muss das Product der langsamen Verbrennung des Alkoholdampfes viel veränderlicher machen, als ich anfangs geglaubt hatte.

Nach diesen Betrachtungen kann man leicht voraussehen, dass das Product der langsamen Verbrennung des Aethers mittelst heissen Platindrahts nicht mehr eine constante und unveränderliche Zusammensetzung zeigen würde. Da die Verbrennung hier im Allgemeinen immer viel lebhafter ist als bei dem Alkohol, ohne Zweifel wegen des grössern Wassergehaltes des letztern, so kann die langsame Verbrennung den Aetherdampf niemals ihren ersten Grad allein erreichen lassen, nämlich die Bildung des reinen Aldehyds; immer bilden sich zu gleicher Zeit Essigsäure und selbst Ameisensäure, deren Menge verhältnissmässig viel bedeutender als bei der langsamen Verbrennung des Alkohols ist; diess rührt vermuthlich nur daher, weil der Alkohol nichts als ein Hydrat des Aethers ist. Durch meine frühern Arbeiten hatte ich es schon ausser Zweifel gesetzt, dass in der Lampensäure Aldehyd und Essigsäure vorhanden sei; da ich indessen nicht das Verhalten dieser Säure zu den Salzbasen untersucht hatte, so war mir die Gegenwart der Ameisensäure entgangen. Durch H. A. Connell *) ist seitdem die Anwesenheit dieser Säure ausser Zweifel gesetzt worden, indem er die Lampensäure mit Magnesia und mit Bleioxyd sättigte und auf diese Weise Krystalle von ameisensaurer

*) *Lond. and Edinb. philos. Mag. Decbr. 1837, p. 512.* Journ. B. XII, S. 391. Durch einen Druckfehler steht in der Ueberschrift statt Connell, Daniell.

Magnesia und ameisensaurem Bleioxyd erhielt, welche vollkommen ausgebildet waren und sich bei der Analyse als solche ergaben. Connell hat auch die Gegenwart der Essigsäure dargethan, indem er die Lampensäure mit Bleioxyd sättigte und das ameisensaure Salz von dem essigsauren durch kochenden Alkohol trennte. Stas, dem die Versuche von Connell unbekannt waren, ist zu demselben Resultate gelangt und hat ausserdem gefunden, was bisher nicht bekannt war, dass der Aldehyd und die Ameisensäure in der Lampensäure als Gemenge vorhanden sind. Folgender Weg war es, den Stas hierzu einschlug: „2 Unzen der sauren Flüssigkeit, die mittelst des Platindrahts erhalten worden war, so schreibt mir Stas, wurden mit reinem Aether gemengt. Dieser löste sich zum Theil darin auf, zum Theil schwamm er auf der Flüssigkeit. Der überschwimmende Theil wurde mit ein wenig Magnesia geschüttelt und mit vieler Vorsicht destillirt. Die abdestillirte Flüssigkeit besass einen sehr erstickenden Geruch; sie wurde bis — 19° abgekühlt und ein Strom von Ammoniakgas hindurch geleitet; man erhielt dabei eine grosse Menge Aldehydammoniak. Dadurch wird es ganz ausser Zweifel gesetzt, dass der Aldehyd nur als Gemenge darin enthalten ist, da der Aether allein ihn zu trennen vermag. Es handelte sich nun darum, zu sehen, welche Natur die saure, nicht vom Aether gelöste Flüssigkeit besass. Zu diesem Ende wurden 8 Unzen davon mit ihrem Volumen Wasser verdünnt und genau mit Bleioxyd neutralisirt. Während der Sättigung setzte sich ein weisses Pulver ab. Die Flüssigkeit wurde sodann mit ihrem Volumen Alkohol vermengt und liess dabei noch etwas von dem weissen Pulver fallen. Die beiden Niederschläge wurden vereinigt, mit alkoholhaltigem Wasser ausgewaschen und in kochendem Wasser gelöst. Beim Erkalten setzten sich sehr glänzende Nadeln ab, welche bei der Analyse sich als ameisensaures Bleioxyd erwiesen. Die übrige Flüssigkeit wurde im luftleeren Raume verdampft; es schoss ein Salz in feinen Nadeln an, welches sich bei der Analyse als neutrales essigsaures Bleioxyd ergab. Die Mutterlauge dieser Krystalle wurde von Neuem dem luftleeren Raume ausgesetzt, aber durch kein Verfahren war es möglich, daraus eine Masse von bestimmter Krystallform zu erhalten. Die amorphe Masse, welche endlich nach der Verdampfung zurückblieb, enthielt viel

ssigsaures Bleioxyd; sie besass einen eigenthümlichen Geruch,
en ich nur mit dem vergleichen kann, welchen Aether be-
tzt, der sich in einer grossen Flasche lange Zeit befunden hat
ad sauer geworden ist. Bis zu 65° erhitzt, lässt sie eine
ichtige erstickende Säure entweichen, welche den Hals zu-
mmenschnürt, während der Rückstand sich stark bräunt. Ich
h daraus, dass ich nicht mit reinem essigsaurem Bleioxyd zu
un hatte.

Ich versuchte mehrere Methoden, um die Essigsäure, die
ch im Gemenge finden konnte, als ein schwer lösliches es-
gsaures Salz zu entfernen. Ich nahm zum Silberoxyd meine
uflucht, aber augenblicklich wurde das Silber metallisch aus-
eschieden, ohne dass eine Gasentwickelung stattgefunden hatte.
ssigsaures Silberoxyd blieb in der Auflösung. Ich musste da-
er auf dieses Mittel verzichten und glaubte die Essigsäure von
em Bleisalze trennen zu können, als dreifach-basisches Salz,
elches in absolutem Alkohol unlöslich ist. Ich löste deshalb
e Salzmasse in wenig Wasser, vermischte sie dann mit
nem grossen Ueberschusse an Bleioxyd und fällte nach 4 Ta-
en diess dreifach-basische Salz mit Alkohol. Ich sah bald,
ass auch dieses Mittel nicht hinreichte; ich wandelte da-
er das Bleisalz in das Kupfersalz mittelst schwefelsauren Kupfer-
xyds um. Beim Abdampfen im luftleeren Raume setzte sich essig-
ures Kupferoxyd in gut bestimmten Rhomboëdern ab. Die zu-
ckbleibende Flüssigkeit wurde einer fernern Verdampfung un-
rworfen und lieferte ein Gemenge von grünen dunkeln Kry-
allen und einem andern Kupfersalze, das viel heller als das
sigsaure war. Dieses Salz besass, wie das Bleisalz, einen
hr unangenehmen Geruch. Wenn man diess Kupfersalz auf-
st und die Lösung bis 100° erhitzt, so schlägt sich Kupfer-
ydul nieder und das Ganze verwandelt sich in essigsaures
upferoxyd, das nun wie das gewöhnliche essigsaure Salz kry-
allisirt. Durch kein Mittel gelang es mir, diese Säure in rei-
m Zustande zu isoliren, die in einem so hohen Grade die
genschaften der Liebig'schen Aldehydsäure theilt. Ihr Ge-
enge mit Essigsäure besitzt folgende Eigenschaften: es ist
rblos, von saurem Geschmack, der den Hals zusammenschnürt.
s zu 100° erhitzt und einige Grade darüber beginnt es zu
chen, indem es einen sauren Dampf ausstösst. Nach einigen

Augenblicken färbt es sich stark braun (die Lampensäure besitzt dieselbe Eigenschaft) und verbreitet sodann den Geruch von Caramel oder brennendem Papier; in der Kälte reducirt es ammoniakalisches salpetersaures Silberoxyd, ohne eine Gasentwickelung. Mit einem Alkali erhitzt, liefert es ein braunes Harz."

Hiernach ist es klar, dass die Lampensäure Aldehyd, Essigsäure und Ameisensäure im gemischten, freien Zustande enthalte, und ausserdem eine dritte, wenig beständige Säure, der sie ihre vorzüglichsten Eigenschaften verdankt. Diese Säure kann als die Basis der Lampensäure betrachtet werden. Sie reducirt die Silber-, Quecksilber- und selbst Kupfersalze ohne *Gasentwickelung* und geht bei dieser Reduction selbst in Essigsäure über, wodurch sie sich von der Ameisensäure unterscheidet. Daniell hatte aus diesen Eigenschaften geschlossen, die Lampensäure sei nur Essigsäure, mit ein wenig einer desoxydirenden Substanz vereinigt. Liebig hingegen betrachtet sie als eine eigenthümliche Säure, welche er *Aldehydsäure* nennt und welcher er die Formel $C_4 H_6 O_2$ zuschreibt, welche sehr leicht die Umwandlung in Essigsäure erklären würde, $C_4 H_6 O_3$. Wie dem auch sei, die Frage über die Natur dieser Säure ist noch nicht gelöst und erfordert neue Untersuchungen. Das Studium der Veränderungen, welche der Einfluss der Wärme auf die Verbindungen dieser Säure mit Magnesia, Baryt und andern Basen hervorbringt, kann vielleicht einst Licht auf diese Frage werfen; denn wenn die Säure, um die es sich hier handelt, eigentlich nichts als Essigsäure, mit einer desoxydirenden Substanz verbunden, wäre, so würde die Wärme vielleicht diese letztere von dem Magnesia- oder Barytsalze trennen können, oder sie wenigstens vollständiger zersetzen. Ich habe die Vermuthung gehabt, diese Säure sei vielleicht Essigsäure, mehr oder weniger innig mit dem Aldehyd verbunden, der sich darin in einem ähnlichen Zustande fände, wie der Aether in den Weinsäuren; bis jetzt indessen habe ich nicht entscheidende Erfahrungen, welche ich dieser Hypothese als Stütze anführen könnte *).

---

*) Dass diese letztere Ansicht von Martens gewiss eine irrthümliche ist, geht mit ziemlicher Gewissheit aus dem angeführten Versuche von Stas hervor, wogegen höchstens eingewendet wer-

# L.

## Chemische Notizen.

Von

C. STEINBERG in Halle.

### ) *Untersuchung einer gefundenen Metallmasse, die als eine Eisensau erkannt wurde.*

Einem hiesigen Kupferschmied wurde in diesem Jahre von nem unweit des Badeortes Lauchstädt wohnenden Bauer eine wa 5 Ctr. schwere Metallmasse käuflich überlassen. Der Bauer itte dieselbe schon vor mehreren Jahren in seinem Garten eige Fuss tief unter der Erde gefunden und seitdem auf seinem ofe aufbewahrt. Noch vor dem Ankaufe des Metalles überab mir der jetzige Besitzer desselben zur chemischen Unteruchung etwa 10 Gran der Masse. Ich erfuhr, dass der geachte Garten einem Kloster, welches durch einen Brand unrgegangen ist, angehört habe. Es war dem Käufer wahrcheinlich, dass die Metallmasse ein beim Brande zusammeneschmolzenes Glockenmetall sei. Ohne meine Untersuchung bzuwarten, kaufte der Kupferschmied das Metall im Werthe on altem Gusseisen, und einige Tage nach der ersten Mitteilung konnte ich schon die ganze Masse in Halle besichtigen.

Ich leugne nicht, dass mich die Resultate meiner ersten ntersuchung mit dem kleinen Stückchen, welches durch blosse ussere Betrachtung keine sichere Beurtheilung seiner Herkunft estattete, verleiteten, das Metall für Meteoreisen zu halten, elcher bald eingesehene Irrthum um so mehr Entschuldigung erdient, da es in seinen chemischen und physischen Eigenhaften sich ganz gleich zeigte mit dem vor mehreren Jahren i Magdeburg gefundenen und für Meteoreisen ausgegebenen letalle.

Beim Vorliegen der ganzen Masse schwand diese Vermuung sogleich. Sie hatte nicht die entfernteste Aehnlichkeit it den äussern Kennzeichen zuverlässigen Meteoreisens, die

en könnte, dass nicht aller Aldehyd an die Essigsäure gebunden 1 sein brauchte; indessen ist die andere Substanz, welche sich ann noch mit der Essigsäure zusammenfindet, von dem Aldehyd so rschieden, dass man kaum einen Grund anführen kann, der für e Identität beider zu sprechen schiene. (D. Red.)

Ich schmelz den zerbrochenen Löffel, goss kleine Stangen, die ich bei verschiedenen Temperaturen abkühlte, und stellte dann mehrfache Versuche an, die angegebene Erscheinung hervorzurufen, aber vergebens; bis jetzt konnte ich ein Zerspringen des Metalles durch Uebergiessen mit verschiedenen ätzenden Flüssigkeiten nicht erreichen.

### 8) *Ueber die chemische Zusammensetzung fossiler Fischschuppen aus dem Mansfeldischen.*

Die Bearbeitung einer kürzlich erschienenen Abhandlung des Hrn. Dr. Kurtze „*Commentatio de petrefactis quae in schisto bituminoso mansfeldensi reperiuntur*" veranlasste mich, eine chemische Zerlegung der fossilen Fischschuppen, welche sich in dem Mansfelder metallhaltigen bituminösen Mergelschiefer finden, vorzunehmen; Hr. Kurtze stellte gleiche Untersuchungen in meinem Laboratorium an und hat die Resultate unserer gemeinschaftlichen Arbeit in genannter Abhandlung niedergelegt.

So reich auch der Mansfelder Kupferschiefer an Fischabdrücken ist, so selten sind doch Exemplare zu erhalten, von denen sich die Fischschuppen ohne Vermengung mit dem Grundgestein abnehmen lassen. Durch die Güte des Directors hiesigen Universitätsmineraliencabinets, Hrn. Prof. Germar's, kam ich in den Besitz ganz reiner Schuppen.

Die Schuppen sind in der chemischen Zusammensetzung dem Gestein, in welchem sie einliegen, fast ganz gleich. Wie dieses wesentlich aus kohlensaurer Kalkerde und Thonerde besteht und sehr abweichende Mengen verschiedener Metallverbindungen, Kohle und Bitumen enthält, so ist diess auch mit den fossilen Fischschuppen der Fall; doch möchte ich hier nicht unangeführt lassen, dass bei den von mir untersuchten Schuppen sich ein, wenn auch nur geringer, doch grösserer Kohlenstoff- und Bitumengehalt, dann auch phosphorsaure Kalkerde, welches Salz an den meisten Stellen des Schiefers nicht aufgefunden werden konnte, ergab.

Das spec. Gew. der Fischschuppen weicht nicht ab von dem des Schiefers; es beträgt 2,5 — 2,7. Beim Uebergiessen der Schuppen mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure ent-

wickelt sich lebhaft kohlensaures Gas, auch Schwefelwasserstoffgas, aber dieses mehr oder minder stark.

Die zerriebenen Schuppen wurden in einer Retorte so lange, als sich Dämpfe wahrnehmen liessen, erhitzt; in der kleinen Vorlage fand sich schwefelhaltiges empyreumatisches Oel und ammoniakalisches Wasser, der Rückstand wog 1—1,5% weniger als vor der Operation. Der Rückstand verlor beim Glühen im Platintiegel an der Luft (0,5 Gr. wurden etwa ½ Stunde geglüht) 6—7%. Die Asche, wenn ich so sagen darf, zeigte verschiedene Färbung; bei 2 Versuchen war dieselbe fast weiss, bei einem sehr grau, bei einem andern braunschwarz. Es rührte diese Erscheinung nicht von mehr oder minderer Verbrennung der Kohle her, sondern vom Vorhandensein oder Fehlen des Kupferoxyds, wie ich später fand. Bis auf einen etwa 3% betragenden rostbraunen Rückstand wurde die Asche durch Salzsäure in der Wärme leicht gelöst, und die Lösung war farblos oder auch grünlich gefärbt. Sie enthielt: Phosphorsäure, Schwefelsäure, Kalkerde, Thonerde und in sehr abweichenden Mengen auch Talkerde, Eisenoxyd, Manganoxyd, Zink- und Kupferoxyd; bei *einer* Prüfung fehlte Kupfer gänzlich.

Mit dem erwähnten rostbraunen Rückstande konnte ich der höchst geringen Quantität wegen nur sehr wenige Versuche anstellen; er wurde von keiner Säure, auch nicht vom Chlor, gelöst, trat aber an dieses Eisen ab und färbte sich heller. Das Eisen war in einer sehr innigen, durch Säuren schwer zersetzbaren Verbindung. Beim Glühen auf Platinblech nahm die Verbindung eine dunklere Farbe an, die indessen beim Erkalten wieder verschwand. Durch mehrfache Prüfung wurde es mir wahrscheinlich, dass Molybdänsäure in Verbindung mit dem Eisen war. Es blieb mir nur ½ Gran zur Erkennung der Molybdänsäure übrig.

### *Nachschrift.*

In Bezug auf vorstehenden Aufsatz des Hrn. Steinberg nehme ich Gelegenheit, auf einige Versteinerungen des höchst interessanten Kupferschiefergebirges aufmerksam zu machen, die es ungewiss lassen, ob sie vegetabilischen oder animalischen Ursprunges sind. Einmal sind diess ziemlich dicke, regelmässig länglichrunde, wurmförmige Körper, die in ziemlich be-

deutender Menge gefunden werden, entweder gar keine Structur oder eine mehr oder minder vollkommen blätterige besitzen und aus einer schwarzen, dem Anthracit höchst ähnlichen Masse bestehen. Dann finden sich, aber seltner, mit einer Wallnussschale in Gestalt und Grösse übereinstimmende Körper, an denen sich ebenfalls nicht das Mindeste unterscheiden lässt. Sie erscheinen theils mit schiefriger, theils mit flach muscheliger, schuppenähnlicher Structur, sind in der Mitte gewöhnlich dunkelschwarz, nach dem Rande zu aber mehr bläulich und schillern wegen ihrer schuppenartigen Structur conform ein eigenes Schillern. Es war mir nicht ganz unwahrscheinlich, dass diese Körper vielleicht die versteinerten Schuppen eines Fisches wären, dessen Fragmente ich in der von Hrn. Steinberg genannten Schrift näher beschrieben habe. Es haben diese beiden Arten von Körpern schon so mannigfache Deutungen erfahren, dass es höchst wünschenswerth erscheint, einmal etwas Genaueres darüber zu erhalten, und es wäre wohl möglich, dass eine genaue chemische Untersuchung derselben uns die erwünschten Resultate geben könnte. Ich habe deswegen Hrn. Steinberg ersucht, seine Untersuchungen, die er bereits über die Schuppen der Ichthiolithen des Kupferschiefers angestellt hat, auch auf diese Körper auszudehnen, und es steht zu hoffen, dass wir bald etwas Näheres darüber von ihm erfahren werden.

Ausserdem finden sich noch zwischen den Schichten des Kupferschiefers Massen von unbestimmter Form, Kohlenausscheidungen im Aeussern sehr ähnlich. Auch über sie dürfte eine genaue chemische Untersuchung uns nähere Aufschlüsse geben.

Dr. A. Kurtze.

---

## Literatur.

*Mémoire sur l'Amidon, considéré sous les points de vue anatomique, chimique et physiologique, par M. Payen. in-4°.*

*Des Engrais. Théorie actuelle de leur action sur les Plantes, par M. Payen. in-12°.*

*Notice sur les travaux de Chimie agricole de M. Payen. in-4°.*

Etymologischer chemischer Nomenclator der neuesten einfachen und daraus zusammengesetzten Stoffe etc. Von D. P. H. Schmidt. Lemgo. Meyer'sche Hofbuchhandlung. 1839. 8. 82 S.

# LI.

## Untersuchungen über das Cassia- und das Zimmtöl.

Von
G. J. MULDER.

(Vom Verf. mitgetheilt aus dem *Bullet. de Néerlande.*)

Die ätherischen Oele nehmen von Tag zu Tag eine wichtigere Stelle in der organischen Chemie ein, und unter ihnen ne Zweifel die wichtigste die der Laurineen. Vor 3 Jahren be ich die Oele der verschiedenen Sorten des Zimmts, der ssiarinde und der sogenannten Cassiablüthen untersucht. Obich sie durch einige physikalische Eigenschaften sich ein we-; unterscheiden, so habe ich bei ihnen doch die gleichen chechen Eigenschaften und dieselbe chemische Zusammensetzung funden, welche nach sehr zahlreichen Versuchen ausgedrückt rden muss durch $C_{20}H_{22}O_2$ *).

Eines Theils erfordert die Bildung des Benzoylwasserstoffes l der Benzoësäure durch die starken und schwachen Alka-, die Zersetzung des Oeles durch Weissglühhitze in einen Kohlenisserstoff, $C_1 H_1$, und andererseits die Bildung der Zimmtsäure rch den Sauerstoff der Luft während einer langen Berührung des les mit der Atmosphäre, noch einige Puncte aufzuklären, damit n die Constitution des Zimmtöles genau kenne.

Ich habe die Arbeit aufgenommen, und wie ich glaube, t einigem Erfolg. Ich werde mich nicht bei der Differenz ischen dem Resultate von Dumas's und Peligot's Analyse s Zimmtöles und der meinigen aufhalten. Ich werde nur hinfügen, dass 2 der ersten Chemiker unserer Zeit mir mitgeilt haben, dass sie meine Resultate gleichfalls erhielten, und ch heute, wo ich dieses schreibe, gaben mir 0,415 trocknes ssiaöl 1,33 Kohlensäure und 0,27 Wasser.

*) Schon Journ. Bd. XVII, S 303, Anmerkung, habe ich mitgetheilt, ss das Zimmtöl, welches mir Hr. Mulder zugeschickt hatte, von r mit demselben Resultate analysirt worden war. Ich habe seitm Gelegenheit genommen, auch das Cassiaöl, welches ich dem ländischen Gelehrten verdanke, zu untersuchen. Ich brauche um hinzuzufügen, dass die Analyse mit denen von Mulder vollmmen übereinstimmt. R. F. Md.

| | Gef. | At. | Ber. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 81,93 | 20 | 81,92 |
| Wasserstoff | 7,23 | 22 | 7,56 |
| Sauerstoff | 10,84 | 2 | 10,72. |

Indessen habe ich im Verlaufe der gegenwärtigen Arbeit die wahrscheinliche Ursache der Differenz der Resultate von Dumas und Peligot, welche für das Zimmtöl $C_{18}H_{16}O_2$ annehmen, aufgefunden.

Die Entdeckung dieser Ursache wird von einer neuen Eigenschaft des Zimmt- und Cassiaöles Rechenschaft geben, und wie es mir scheint, ein wenig mehr die Constitution dieses Körpers aufklären, der so interessant in der Geschichte der Balsame, der Benzoë und ähnlicher Verbindungen ist.

*Zersetzung des Oeles durch lange Berührung mit der atmosphärischen Luft.*

Aeltere Erfahrungen haben uns gezeigt, dass das Cassia- und Zimmtöl nach langer Berührung mit dem Sauerstoffe der Luft einen starken Absatz von Zimmtsäure gebe, welche nach Dumas's und Peligot's und meinen Versuchen $C_{18}H_{14}O_3 + H_2O$ ist. Zu gleicher Zeit bildet sich eine harzige Substanz, welche das Oel gelb färbt und selbst rothbraun, wenn es recht alt wird. Wenn man Zimmt- oder Cassiarinde mit Wasser, das von der Luft gut befreit ist, in einem luftleeren Raume destillirt, so zeigt sich das Oel nach der Destillation vollkommen farblos; hat aber die Luft Zutritt zu dem Producte der Destillation, so erscheint dieses blassgelb, nach einigen Tagen der Berührung, selbst mit wenig Luft immer mehr und mehr gefärbt. Unterwirft man dieses Oel von Neuem einer Destillation mit Salzwasser, so erhält man in der Retorte ein Gemenge von Zimmtsäure und einem harzigen Körper. Die Zersetzung schreitet also rasch vor und man kann mit Sicherheit annehmen, dass das Zimmtöl niemals rein ist, wenn man es nicht mit der besondern Sorgfalt bereitet, den Zutritt der Luft auszuschliessen und es ganz frisch zu untersuchen.

Ein recht altes Cassiaöl, welches ich in hinreichender Quantität untersuchen konnte, gab mir Gelegenheit, die Ursachen der Veränderungen zu studiren, wodurch das Oel $C_{20}H_{22}O_2$ in die Säure $C_{18}H_{14}O_3 + H_2O$ übergeht. Das fast rothbraune Oel

wurde mit Salzwasser destillirt; in die Vorlage ging reines Oel über, welches die Eigenschaften des frischen Zimmtöles vollkommen besass, ohne indessen dieselbe Zusammensetzung zu zeigen, sondern sich darin der näherte, welche Dumas und Peligot dem Zimmtöle zuschreiben, d. h. $C_{18}H_{16}O_2$; in der Retorte erhielt man ausser dem Kochsalze, welches durch kaltes Wasser entfernt wurde, einen harzigen Körper, welcher, mit kochendem Wasser behandelt, eine grosse Menge Zimmtsäure lieferte. Die harzige Masse, welche sich dabei erweichte, wurde von dieser Säure durch oft wiederholtes Auskochen vollkommen befreit.

Das so von dem Oel abgeschiedene Harz war sehr beträchtlich, es enthielt 2 verschiedene Körper. In kochendem Alkohol löste es sich; indessen fällt beim Erkalten ein zimmtbraunes Pulver nieder, während die rothbraune Flüssigkeit ein anderes Harz aufgelöst enthält.

Wird die Auflösung eingedampft, so setzt sich noch mehr von dem gelben Pulver ab. Diess wurde so lange fortgesetzt, bis sich nichts mehr abschied, die rothbraune Lösung wurde verdampft und das zurückbleibende Harz bei 100° getrocknet.

Das gelbe Pulver, in kochendem Alkohol gelöst und von Neuem durch Erkalten abgeschieden, wurde auf diese Weise von einer Quantität des in kaltem Alkohol löslichen Harzes befreit, welches ihm noch von der ersten Fällung anhing.

Wir haben also 4 verschiedene Körper: das durch die Luft veränderte Oel, Zimmtsäure, das in Alkohol lösliche und das darin unlösliche Harz. Die Bildung der Zimmtsäure ist also nicht das einzige Product der Oxydation des Zimmtöles, wie es Dumas und Peligot angeben. Ich nenne das in kaltem Alkohol lösliche Harz Alphaharz des Zimmts, das gelbe Betaharz. Ich darf nicht vergessen, hinzuzufügen, dass beide Harze nur gereinigt werden konnten durch ihre verschiedene Löslichkeit in Alkohol, und dass die Resultate ihrer Untersuchung nicht dasselbe Vertrauen verdienen, wie das der Körper, welche man durch Krytallisation erhält. Ich werde das berichten, was ich gefunden habe und nicht was ich gesucht.

*Alphaharz des Zimmts.*

Das in kaltem Alkohol lösliche Harz hat folgende Eigen

schaften. Es ist sehr zerbrechlich, rothbraun, fast vollkommen durchsichtig, unlöslich in Wasser, löslich in Aether und Alkohol. Es schmilzt bei 60°; concentrirte Schwefelsäure löst es bei 25° mit rothbrauner Farbe auf; Wasser fällt diese Lösung unverändert. Concentrirte Chlorwasserstoffsäure löst es nicht, Salpetersäure zersetzt es in der Wärme. Kochendes kaustisches Kali löst es langsam, Ammoniak gar nicht.

Essigsäure schlägt die alkoholische Auflösung in gelben Flocken nieder. Terpentinöl und Olivenöl lösen es mit rother Farbe.

I. 0,330, mehrere Stunden bei 100° geschmolzen, gaben 0,949 Kohlensäure, 0,190 Wasser.

II. 0,385 einer andern Bereitung gaben 1,103 Kohlensäure, 0,229 Wasser.

Alle diese und die folgenden Analysen wurden mit Kupferoxyd und chlorsaurem Kali angestellt, welches in den hintern Theil der Röhre gelegt worden war. Wenn eine Differenz in den Analysen der verschiedenen Producte sich fand, habe ich stets die gewählt, welche am meisten Kohlenstoff gab, da die Methode nicht mehr Kohlenstoff geben kann, als die Substanz enthält. Die Zusammensetzung des Harzes ist also:

| | I. | II. | At. | Ber. |
|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 79,52 | 79,22 | 15 | 79,63 |
| Wasserstoff | 6,40 | 6,61 | 15 | 6,50 |
| Sauerstoff | 14,08 | 14,17 | 2 | 13,88. |

Es ist also ein Bioxyd eines Kohlenwasserstoffes von gleichen Atomen.

### *Betaharz des Zimmts.*

Das gelbe Pulver hat folgende Eigenschaften. Gefällt aus der heissen alkoholischen Auflösung, hat es eine zimmtbraune Farbe, so dass die Farbe des Zimmts ohne Zweifel von dieser darin enthaltenen Substanz herrührt, welche auf Kosten des Zimmtöles durch die Luft darin entstanden. Es ist leichter als Wasser, schmilzt bei 145° zu einem rothbraunen Harze, welches gepulvert dieselben Eigenschaften besitzt wie vorher. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in heissem Alkohol, leicht in Aether, sehr wenig in kaltem Alkohol. Concentrirte Schwefelsäure färbt es schwarz, während hinzugefügtes Wasser es

unverändert fällt. Salpetersäure entfärbt es mit Hülfe der Wärme unter Gasentwickelung. Selbst kochende Chlorwasserstoffsäure greift es nicht an und verändert nicht seine Farbe; kaustisches Kali löst kaum Spuren davon, Ammoniak gar nicht. Wenn man eine kochende alkoholische Lösung mit einer heissen von essigsaurem Bleioxyd vermischt, so fällt nichts; bei einer kalten indessen scheiden sich gelbe Flocken aus, welche mit Wasser gewaschen und verbrannt wurden. Es blieb kein Bleioxyd zurück; das Betaharz ist also ein indifferentes.

Die Analyse wurde einmal mit Kupferoxyd und chlorsaurem Kali ausgeführt, einmal mit chromsaurem Bleioxyd.

I. 0,368, bei 100° getrocknet, gaben 1,124 Kohlensäure und 0,200 Wasser.

II. 0,276 einer andern Bereitung gaben 0,846 Kohlensäure, 0,151 Wasser. Daraus folgt:

| | I. | II. | At. | Ber. |
|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 84,45 | 84,76 | 12 | 84,96 |
| Wasserstoff | 6,04 | 6,08 | 10 | 5,78 |
| Sauerstoff | 9,51 | 9,16 | 1 | 9,26. |

*Oel,*

erhalten durch Destillation von altem Cassiaöl. Es theilte die vorzüglichsten Eigenschaften, welche frisch destillirtes Cassiaöl besass.

Die Zusammensetzung ist folgende. 0,337 gaben 0,99 Kohlensäure und 0,199 Wasser.

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff | 81,23 |
| Wasserstoff | 6,57 |
| Sauerstoff | 12,20. |

Das Oel war gut über Chlorcalcium getrocknet. Es zeigt also weniger Wasserstoff als das frisch bereitete. Wir werden unten sehen, dass es ein Gemenge von $C_{20} H_{22} O_2 + C_{18} H_{16} O_2$ ungefähr bildet.

Hiernach ist es leicht, die Veränderungen zu bestimmen, welche das Zimmtöl bei seiner Verwandlung in Zimmtsäure darbietet. Das Harz $C_{15} H_{15} O_2$ absorbirt seinerseits Sauerstoff aus der Luft, indem es sich aus dem Cassia- und Zimmtöle bildet, $C_{20} H_{20} O_1 + H_2 O$, denn $4(C_{15} H_{15} O_2) = C_{60} H_{60} O_8$.

Auf 3 At. Zimmtöl $= C_{60} H_{66} O_6 - 3H_2 O = C_{60} H_{60} O_3$ sind 5 At. Sauerstoff absorbirt, um das Harz zu bilden.

Zu gleicher Zeit indessen bilden sich noch Zimmtsäure, $C_{18}H_{14}O_3$, und das gelbe Pulver, $C_{12}H_{10}O_1$.

Wir haben also:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 1 | At. | Zimmtsäure | $C_{18}H_{14}O_3$ |
| 1 | - | Betaharz | $C_{12}H_{10}O_1$ |
| 2 | - | Alphaharz | $C_{30}H_{30}O_4$ |
| 6 | - | Wasser | $H_{12}O_6$ |
| | | | $C_{60}H_{66}O_{14}$. |

Es stellen nun $C_{60}H_{66}O_6$ 3 At. Zimmtöl dar, so dass 8 At. Sauerstoff aus der Luft absorbirt sind, um $C_{60}H_{66}O_{14}$ zu bilden, d h. nur 1 At. Zimmtsäure, 1 At. Betaharz, 2 At. Alphaharz und 6 At. Wasser.

Ich habe nicht die Quantitäten der Säure und der beiden andern Producte angegeben, kann aber versichern, dass sich das Alphaharz in mehr als doppelter Menge wie das Betaharz bildet.

*Anwendung der gefundenen Thatsachen auf die Zusammensetzung der Zimmtrinde.*

Die Zimmtrinde, wie die der Cassia mit Oel getränkt und dem Einflusse der atmosphärischen Luft ausgesetzt, muss mehrere Veränderungen in ihrer Zusammensetzung erleiden, das Oel muss zersetzt werden; eines Theils muss sich Zimmtsäure bilden, andern Theils die beiden Harze in stets wachsender Menge. Das oben erwähnte gelbe Pulver hat ganz die Farbe des Zimmts von Ceylon. Es ist kein Zweifel, dass die gelbe Farbe des Zimmts nicht allein oder hauptsächlich von dem gelben Harze herrührt, welches auf Kosten des Oeles gebildet wird, ein Vorgang, welcher wahrscheinlich schon in der lebenden Rinde beginnt, welcher aber unaufhaltsam in der abgeschälten fortschreitet.

Die Zimmtrinde verliert also nicht allein an Oel durch Verdunstung, sondern auch durch Oxydation. Je älter die Rinde ist, je längere Zeit sie dem Einflusse der atmosphärischen Luft ausgesetzt war, desto weniger Zimmtöl kann sie enthalten und desto mehr Zimmtsäure und von den beiden Harzen, welche sich im Oel bilden.

Buchholz hat aus der Cassiarinde ein gelbbraunes Harz abgeschieden, während Vauquelin ein ähnliches aus der Rinde von Ceylon dargestellt hat. Ich habe versucht, die Harze aus

...Rinden auszuziehen und sie mit den obigen ... Zu diesem Zwecke darf man die Rinde nicht ... Der Gerbstoff, welcher in bedeutender Q... sich befindet, nimmt zu gleicher Zeit ... der beiden Harze fort, so dass man nur ... Behandelt man die Rinde mit Alkohol, ... Oele Gerbstoff, eine extractartige Ma... an den Alkohol ab, so kann man di... ...zen durch dieses entfernen. Es ... ...arze so rein zu erhalten, dass ... ...n Werth legen könnte. Nach e... ...ochendem Wasser habe ich ... mit kochendem Alkohol beh... ..., während der Aether ni... auflöste. Das Gemenge ... Harze rein aus der R... ...daher begnügen, die Gegenw... ...pha und Beta wahrscheinlich gemacht ...

...Zimmtsäure wird in grossen Mengen aus der R... dargestellt, welche ihren Geruch verloren hat.

Der Einfluss der Luft auf das Zimmtöl erklärt gewis... massen die Bildung der Harze im Allgemeinen, die der ... säure, der Benzoësäure und der verwandten Verbindungen. O... Zweifel muss man verschiedene Primitivstoffe unterschei... welche in den verschiedenen Pflanzen und unter andern Umstän... auch andere Producte erzeugen; die Veränderungen, welche ... Zimmtöl durch die Luft erleidet, werden nicht von allgeme... Anwendung auf die Erklärung der Bildung der Harze im G... zen sein, aber das Beispiel des Zimmtöles zeigt uns ganz k..., dass das reine Oel, welches als ein Hydrat von dem Oxyde ... nes Kohlenwasserstoffes betrachtet werden kann, 20(C H)O + H... verschiedene Producte durch die blosse Berührung mit der ... erzeugt, welche die Pflanze nicht hervorbringt, sondern ... sie sich aus den Elementen des Oeles durch äussere Einfl... unabhängig von den Functionen der Pflanze bilden.

Dieser C H bildet z. B. bei dem Zimmtöl einen Kör... welcher leicht in Benzoësäure verwandelt werden kann ... welcher mehrere Eigenschaften mit dieser Säure theilt; es ... diess die Zimmtsäure $C_{18} H_{14} O_3$. Wenn wir die Benzoës...

$C_{14}H_{10}O_3$ mit der Zimmtsäure vergleichen, so ist es klar, dass die erstere sich von dieser durch $C_4H_4$ oder $4(CH)$ unterscheidet. Die Leichtigkeit, mit welcher die Zimmtsäure in Benzoësäure verwandelt werden kann, und die Unmöglichkeit, die Benzoësäure in Zimmtsäure umzuwandeln, lässt vermuthen, dass die Zimmtsäure ein Oxyd eines doppelten Radicals von $C_{14}H_{10} + C_4H_4$ ist, oder vielmehr eine Verbindung zweier Oxyde, z. B. von $C_{14}H_{10}O_2 + C_4H_4O$.

Das eine der Harze, welche sich durch den Einfluss des Sauerstoffes auf $20(CH)O + H_2O$ bilden, ist nichts als ein anderes Oxyd desselben Radicals $CH$, dessen Molecüle auf eine andere Art angeordnet sind: das Harz $C_{15}H_{15}O_2$. Seine Erzeugung ist die Folge einer der einfachsten Veränderungen, welche man in der Chemie antrifft. Das andere Harz, $C_{12}H_{10}O_1$, nähert sich gänzlich einer Verbindung, welche man in der Benzoëreihe antrifft, nämlich dem Benzin von Mitscherlich. Dieser Körper liefert unter dem Einflusse der Säuren ein Radical, $C_{12}H_{10}$, das Benzid.

Das Betaharz des Zimmts ist ein Oxyd des Benzids $C_{12}H_{10}O_1$, wenigstens sind 3 Atome in dieser Weise gruppirt, vielleicht muss das Atomgewicht verdoppelt oder verdreifacht werden, was nicht entschieden werden kann, da der Körper keine Verbindungen eingeht. Die Einwirkung der schwachen Alkalien auf das Zimmtöl, die es in Benzoylwasserstoff umändern und die der starken Alkalien, welche Benzoësäure hervorbringen und die Wasserstoffentwickelung und Ausscheidung von Kohle zeigt uns ein anderes Verhältniss zwischen $20(CH)O + H_2O$ und dem Radical der Benzoë, einem Radical, welches so leicht aus $C_7H_6$ in $C_7H_5$, aus $C_6H_6$ in $C_6H_5$ umgewandelt werden kann. Unter dem Einflusse der Alkalien scheidet sich aus dem Zimmtöle Kohlenstoff und Wasserstoff aus, während sich Benzoësäure bildet. Es scheint also, dass die organischen Elemente in dem Zimmtöl sehr lose verbunden sind und dass sich einige davon völlig trennen, um in die Benzoylreihe überzugehen.

Endlich bietet das Oel $CH$, welches man erhält, wenn man die Dämpfe des Zimmtöles durch eine glühende Röhre leitet, noch eine andere Beziehung mit dem Benzoylradical dar, indem es seinerseits Benzoë bildet.

Hiernach ist es wahrscheinlich, dass sich die Benzoësäure

der Benzoë auf eine ähnliche Weise bildet, wie die Zimmtsäure im Zimmtöl. In der Benzoë findet man nach Van der Vliet's Beobachtung 2 Harze, welche sich wahrscheinlich endlich in ein Harz umwandeln, das durch eine völlige Oxydation eines gewissen Radicals durch den Sauerstoff der Luft gebildet wird.

Die Benzoësäure wird sich wahrscheinlich unter dem Einflusse dieser Oxydation aus einer öligen Substanz erzeugen, welche man noch nicht abgeschieden hat, welche aber gleichfalls ihre Elemente so lose gebunden hält, wie das Zimmtöl.

Man hat allen Grund, zu glauben, dass das Benzoëöl ein Hydrat ist, oder ein Oxyd eines Kohlenwasserstoffes von gleichen Atomen. Ich glaube übrigens, dass die Elemente dieses Öles sich in einem einfachen Verhältnisse verbunden finden, da auch Frémy kürzlich bei seinen Untersuchungen der Balsame einen öligen Stoff erhalten hat, welcher Alkalien mit Zimmtsäure liefert und welchen er Cinnameïn nennt. Frémy interpretirt die Resultate seiner Analysen in folgender Weise:

| | I. | II. | III. | IV. | V. | At. | Ber. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 78,70 | 79,2 | 79,5 | 78,88 | 78,7 | 54 | 78,60 |
| Wasserstoff | 6,10 | 6,5 | 6,3 | 6,20 | 6,2 | 52 | 6,17 |
| Sauerstoff | 15,20 | 14,3 | 14,2 | 14,92 | 15,1 | 8 | 15,23. |

Sie können aber auch ausgedrückt werden durch:

| | |
|---|---|
| $C_{14}$ | 78,83 |
| $H_{14}$ | 6,43 |
| $O_2$ | 14,74. |

Ich lege der letztern einfachern Interpretation mehr Werth bei, da Frémy aus dem Cinnameïn durch Chlor Chlorbenzoyl erhalten hat, oder wenigstens einen Körper, welcher sich durch Wasser in Benzoësäure zerlegte, und da die Salpetersäure das Cinnameïn in Benzoylwasserstoff umwandelt.

*Wirkung der Säuren auf das Zimmtöl und Cassiaöl*

In der Denkschrift, welche ich früher über das Zimmtöl bekannt gemacht habe, zeigte ich, dass Kali dasselbe in Benzoylwasserstoff und Benzoësäure umwandelt, während Kohlenwasserstoff und Wasserstoff ausgeschieden werden. Diess hat mich veranlasst, das Zimmtöl als eine Verbindung des Benzoyls und eines Kohlenwasserstoffes zu betrachten, obgleich $C_{14}H_{10}O_2$ + $6CH_2 = C_{20}H_{22}O_2$.

Aber obgleich die Thatsachen vollkommen mit dieser Idee übereinstimmen, so war es doch noch zweifelhaft, ob in der That das Oel aus diesen beiden Verbindungen bestände.

Die Untersuchung der Zersetzung des Oeles durch Sauerstoff und das Studium der Einwirkung der kräftigen Säuren auf das Oel haben diese Ansicht nicht bestätigt, aber sie haben mit Bestimmtheit festgestellt, dass die Formel für dasselbe $C_{36}H_{32}O_4$ wäre. Sie haben ausserdem gezeigt, dass das reine Zimmtöl eine einfache Verbindung ist und nicht ein Gemenge mehrerer organischer Körper. Ausserdem haben sie festgestellt, dass das Oel neun verschiedene Körper erzeugt unter wenig verschiedenen Umständen in Folge der geringen Verwandtschaft, durch welche seine Elemente sich darin verbunden befinden.

*Einfluss der Chlorwasserstoffsäure auf das Oel.*

Wenn man reines Zimmtöl mit salzsaurem Gase über Quecksilber in Berührung bringt, so färbt es sich grün und wird nach und nach fester. Zu gleicher Zeit sieht man Tröpfchen einer farblosen Flüssigkeit sich an die Glocke anlegen und die Oberfläche des Quecksilbers sich mit einer grauschwarzen Schicht überziehen. Die letzte Erscheinung gehört den oxydabeln Metallen an, mit denen das Quecksilber vermischt ist. Die grüne Masse ist aus 2 Harzen zusammengesetzt, welche mit Chlorwasserstoff verbunden sind. Lässt man einen trocknen Strom von chlorwasserstoffsaurem Gase durch trocknes Oel gehen und condensirt das Gas, welches entweicht, in einer Kältemischung, so erhält man Chlorwasserstoffsäure in Wasser gelöst, das aus dem Oele selbst abgeschieden ist. Hat man den Gasstrom, Blase für Blase, 24 Stunden lang durch das Oel gehen lassen, so kann man mittelst einer Temperatur von 80 — 100° die grösste Menge des Wassers daraus entfernen und es in einem kalt gehaltenen Recipienten condensiren. Zu gleicher Zeit verdichtet sich ein wenig farbloses Oel, dessen grösste Menge indessen mit der grünen harzigen Masse verbunden bleibt, von der man es durch stärkere Hitze trennen kann.

Was in der Retorte ausser diesem farblosen Oele zurückbleibt, ist eine Verbindung von Chlorwasserstoffsäure mit 2 sehr verschiedenen Harzen, von denen das eine löslich in Aether, fast unlöslich in kaltem Alkohol, das andere löslich in kaltem

kohol ist. Wasser entfärbt die grüne Masse augenblicklich, lem es die Chlorwasserstoffsäure entfernt, während die harze Masse dunkelbraun wird. Man erschöpft sie so lange t Wasser, bis sie neutral geworden, behandelt das Harz mit chendem Alkohol, welcher beim Erkalten dunkelgelbe Flocken setzt, und löst das, was in der kalten Flüssigkeit unlöslich , in Aether. Die alkoholischen und ätherischen Lösungen rch wiederholte Verdampfung und Auflösung gereinigt, endh bis zur Trockne eingedampft, geben ein rothbraunes Harz, elches unter 100° schmilzt und ein rothbraunes Pulver.

Ausser den genannten Producten, nämlich den beiden Harzn, dem flüchtigen Oel und dem Wasser bildet sich nichts ehr durch die Einwirkung des Chlorwasserstoffgases auf frihes Zimmt- oder Cassiaöl.

### *In Alkohol schwer lösliches Harz.*

Das rothbraune Pulver wird dunkelbraun, wenn es in Aeer gelöst und zur Trockne abgedampft ist. Es bildet eine hr zerbrechliche Masse, welche bei 160° schmilzt. Um es llkommen von dem Oel zu befreien, welches in kleiner Menge hängt, muss man es längere Zeit bei 140° erhalten; es wird bei dunkelbraun, glänzend und fast dem Wasserblei ähnlich. s ist unlöslich in Wasser, wenig in kochendem Alkohol und tzt sich daraus beim Erkalten in Form eines tiefgelben Pulrs ab. Es ist unlöslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether d bildet damit eine rothbraune Lösung. Schwefelsäure löst bei 50° mit rothbrauner Farbe auf, Chlorwasserstoffsäure löst weder, noch verändert es selbst beim Kochen; Salpetersäure st es nicht, zersetzt es aber in der Hitze. Weder Kali noch mmoniak lösen es beim Sieden, Terpentinöl und Olivenöl lösen mit schön brauner Farbe.

I. 0,222 gaben, bei 140° getrocknet, 0,708 Kohlensäure, ,115 Wasser.

II. 0,430 gaben 1,38 Kohlensäure, 0,210 Wasser.

Diess giebt:

| | I. | II. | At. | Ber. |
|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 88,19 | 88,74 | 20 | 88,44 |
| Wasserstoff | 5,76 | 5,68 | 16 | 5,78 |
| Sauerstoff | 6,05 | 5,58 | 1 | 5,78. |

*In Alkohol lösliches Harz.*

Das in kaltem Alkohol lösliche Harz hat viel Aehnlichkeit mit dem Alphaharz des Zimmts. Um es rein zu erhalten, muss man es, nachdem man es vom vorigen Harze befreit hat, lange Zeit bis 140° erwärmen, um das erwähnte Oel davon abzuscheiden. Lange Zeit bei dieser Temperatur erhalten, stösst es keine Dämpfe mehr aus und keinen Geruch, und ist dann vollkommen von jenem Oel befreit. Es ist sehr schön rothbraun, vollkommen durchsichtig, zerbrechlich, schmilzt bei 85°; ist löslich in kaltem Alkohol, in Aether, unlöslich in Wasser. In Terpentinöl und Olivenöl löst es sich mit rothbrauner Farbe; es ist unlöslich in Kali und Ammoniak. Schwefelsäure löst es bei gewöhnlicher Temperatur mit violettrother Farbe auf, mit Hülfe einer gelinden Wärme mit blutrother Farbe. Salpetersäure zersetzt es und färbt sich beim Kochen damit gelb. Kochende Salzsäure löst es nicht. Seine Zusammensetzung ist folgende:

I. 0,240 gaben 0,738 Kohlensäure, 0,135 Wasser.
II. 0,296 gaben 0,918 Kohlensäure, 0,135 Wasser.

| | I. | II. | At. | Ber. |
|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 85,86 | 85,85 | 14 | 85,95 |
| Wasserstoff | 6,25 | 6,19 | 12 | 6,01 |
| Sauerstoff | 7,89 | 7,96 | 1 | 8,04. |

Die Zusammensetzung dieses Harzes ist so, dass es 1 At. Sauerstoff weniger enthält als Benzoylwasserstoff. Ich bedaure, das flüchtige Oel nicht haben isoliren zu können, welches sich während der Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf Zimmtöl erzeugt, um es zu untersuchen; es wird aber fast völlig durch die harzige Masse zurückgehalten.

Wenn man dieses erhitzt, ehe man es von Chlorwasserstoffsäure befreit hat, so erhält man neue Verbindungen durch die Einwirkung dieser Säure auf das nicht zersetzte Cassiaöl, welches unmöglich vollständig entfernt werden kann, wegen der dicken Consistenz des Oeles, welche verhindert, dass das Gas nach einigen Stunden die Masse noch durchstreiche. Behandelt man die harzige Masse mit Wasser, um die Salzsäure zu entfernen, so nimmt man zu gleicher Zeit auch den grössten Theil des Oeles, welches sich gebildet hat, fort.

Ich habe indessen durch Destillation mit Kalilauge einige Spuren dieses neuen Oeles abgeschieden. Es ist sehr flüchtig,

stillirt selbst in einer Röhre, deren eines Ende man abkühlt, i gewöhnlicher Temperatur. Es ist brennbar, leichter als asser, farblos und von einem angenehmen Geruche. Mehr ann ich darüber nicht sagen.

Vergleichen wir jetzt die neuen Harze, welche sich durch e Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf das Cassiaöl gebildet haben und welche die einzigen Zersetzungsproducte mit m Wasser und dem flüchtigen Oele sind, so haben wir:

| | |
|---|---|
| Harz, wenig in Alkohol löslich | $C_{20} H_{16} O_1$ |
| Harz, in Alkohol löslich | $C_{14} H_{12} O_1$ |
| | $C_{34} H_{28} O_2$ |
| 2 At. Cassiaöl, weniger 2 Aq. | $C_{40} H_{40} O_2$ |
| | $C_6 \; H_{12}$. |

Das flüchtige Oel wird also wahrscheinlich die Zusammensetzung $CH_2$ haben.

*Einwirkung der Schwefelsäure auf das Oel.*

Man erhält nicht dieselben Producte, wenn man das Zimmter Cassiaöl mit starker Schwefelsäure behandelt, aber 2 anage Harze, welche sich von dem zersetzten Oele noch einher ableiten. Tropft man Schwefelsäure in das Oel, so wird schön grün, erwärmt und verdickt sich. Um reine Producte erhalten, muss man es vermeiden, dass die Masse sehr heiss rd, was sehr leicht ist, wenn man die Säure nach und ch hinzusetzt. Hat man einen Ueberschuss derselben hingefügt und die dunkelgrüne dicke Masse gut durcheinander rührt, so fügt man eine grosse Menge Wasser hinzu. Diese rd, indem sie die Säure verliert, braun. Man kocht sie wieholt mit Wasser und trocknet sie. Das mit Kreide gesätte saure Wasser giebt kaum einige Spuren von zimmtsaurem er benzoësaurem Kalke, was sich bei der Aehnlichkeit derben und der geringen Menge, welche ich erhielt, nicht entieiden konnte. Wird die Schwefelsäure auf einmal hinzugezt, so färbt sich das Oel violett. Hat man die Säure nicht Ueberschusse angewendet, so wird nicht alles Oel zersetzt, hrend ein Ueberschuss derselben nichts davon unzersetzt lässt, nentlich wenn man die Masse durch die hinzugefügte Säure h ungefähr bis 50° erwärmen lässt. Ich habe indessen nicht Harze untersucht, welche sich bei niederer Temperatur bil-

den. Hat man die Harze durch Wasser von der Schwefelsäure befreit, so behandelt man sie mit Alkohol; das eine derselben löst sich darin mit rothbrauner Farbe, das andere ist in kochendem Alkohol unlöslich. Die alkoholische Auflösung lässt beim Verdampfen eine rothbraune durchsichtige Masse zurück; das in Alkohol unlösliche Harz löst sich in Aether und hinterlässt nach der Verdampfung ein dunkel orangenes Pulver.

*In Alkohol lösliches Harz.*

Das in Alkohol lösliche Harz ist rothbraun, ein wenig durchsichtig. Um es rein zu erhalten, muss man es in wenig kaltem Alkohol lösen, um es von einer kleinen Quantität des Harzes zu befreien, mit dem es gemengt ist.

Es schmilzt bei 90°, ist löslich in kaltem Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser; concentrirte Schwefelsäure löst es mit schön violetter Farbe in der Wärme auf; Wasser fällt diese Auflösung farblos. Kochende Salpetersäure zersetzt sie schwierig; kochende Chlorwasserstoffsäure löst es nicht, auch nicht Kali und Ammoniak, Terpentinöl und Olivenöl lösen es mit rother Farbe.

I. 0,3025, bei 100° lange Zeit geschmolzen, gaben 0,936 Kohlensäure, 0,196 Wasser.

II. 0,416 bei einer andern Bereitung, gaben 1,280 Kohlensäure, 0,274 Wasser.

| | I. | II. | At. | Ber. |
|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 85,56 | 85,07 | 15 | 85,56 |
| Wasserstoff | 7,20 | 7,32 | 15 | 6,99 |
| Sauerstoff | 7,24 | 7,61 | 1 | 7,45. |

*In Alkohol unlösliches Harz.*

Das orangene Pulver schmilzt noch nicht bei 300°. Es ist unlöslich in Wasser, selbst in kochendem Alkohol, sehr leicht selbst in kaltem Aether. Concentrirte Schwefelsäure löst es in gelinder Wärme zu einer braunen violetten Flüssigkeit, kochende Schwefelsäure zersetzt es, ohne es aufzulösen, kochende Chlorwasserstoffsäure löst es und verändert es nicht, es ist unlöslich in kochender Kalilauge und Ammoniak; Terpentinöl und Olivenöl lösen es mit rother Farbe.

Die Zusammensetzung ist folgende:

I. 0,382, bei 100° getrocknet, gaben 1,224 $\dot{C}$, 0,248 $\dot{H}$.

II. 0,351 einer andern Bereitung gaben 1,123 C̈, 0,230 Ḣ.

| | I. | II. | At. | Ber. |
|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 18,60 | 88,47 | 30 | 88,88 |
| Wasserstoff | 7,22 | 7,25 | 30 | 7,26 |
| Sauerstoff | 4,18 | 4,28 | 1 | 3,86. |

Nach diesen Thatsachen ist es leicht, die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Zimmtöl einzusehen, denn wir haben:

| | |
|---|---|
| 2 At. lösliches Harz in Alkohol | $C_{30}\ H_{30}\ O_2$ |
| 1 - unlösliches Harz in Alkohol | $C_{30}\ H_{30}\ O_1$ |
| | $C_{60}\ H_{60}\ O_3$. |
| 3 - Cassiaöl, weniger 3 At. Wasser | |

Es scheint also, dass die Säure sich mit $H_2O$ verbindet und aus dem Zimmtöl $C_{20}H_{20}O_1$ hinterlässt, was sich in 2 Harze trennt, welche Oxyde von $C_1H_1$ sind, in andern Verhältnissen, wie man sie in dem Oele findet.

Hr. Frémy nimmt an, dass in dem Cinnameïn die Schwefelsäure Wasser mit einer organischen Substanz verbindet und ein Harz daraus bildet. Diese Annahme scheint mir zweifelhaft. Betrachten wir die beschriebenen Körper, so finden wir 4 Verbindungen von $C_1H_1$ mit Sauerstoff, nämlich:

| | |
|---|---|
| Harz, auflöslich in Alkohol, durch $SO_3$ dargestellt | $C_{15}H_{15}O_1$ |
| Alphaharz des Zimmts | $C_{15}H_{15}O_2$ |
| Alphazimmtöl | $C_{20}H_{20}O_1 + H_2O$ |
| Harz, unlöslich in Alkohol, durch $SO_3$ dargestellt | $C_{30}H_{30}O_1$. |

Endlich begegneten wir einem Körper, $C_{12}H_{10}O_1$, oder einem solchen, der mit dem Oxyde des Benzids isomerisch ist, einem Harze $C_{14}H_{12}O_1$, welches das Radical des Benzoylwasserstoffes enthält, $C_7H_6$; endlich noch einem anderen, $C_{20}H_{18}O_1$.

Alle diese Harze nähern sich in der That sehr einander, da die Säuren und der Sauerstoff der Luft von ihnen stets 2 bilden, von denen das eine löslich in kaltem Alkohol, das andere unlöslich oder fast unlöslich darin ist. Die letztern sind gelb oder gelblich, die erstern roth oder röthlich; der Schmelzpunct indessen und mehrere chemische Eigenschaften sind verschieden, und die Zusammensetzung, aus 2 Proben verschiedener Bereitung hergeleitet, hebt jeden Zweifel, den man über die Verschiedenheit haben könnte. Auch sieht man nicht Zimmtsäure entstehen bei der Einwirkung der Säuren auf das Oel,

welches sich immer in altem Oele zugleich mit den Harzen bildet. Endlich hatte dasselbe Cassiaöl zur Zersetzung durch Schwefelsäure und durch Chlorwasserstoffsäure gedient.

*Einwirkung der Salpetersäure auf das Zimmt- und Cassiaöl.*

Dumas und Peligot haben beobachtet, dass die Salpetersäure das Zimmtöl zersetzt, Benzoylwasserstoff bildet und sodann unter Erwärmung Benzoësäure, aber bei der gewöhnlichen Temperatur sich eine krystallinische Substanz von besonderer Zusammensetzung erzeuge. Wenn man reines und frisches Oel in Salpetersäure tropft, so sieht man nach einigen Augenblicken, oft nach einigen Secunden, sich eine krystallinische Masse bilden, welche, von einem gemeinsamen Puncte ausgehend, sich durch das ganze Oel fortsetzt und auf dessen Oberfläche schwimmt, zugleich färbt sich das Oel gelb; legt man die krystallinische Masse auf Löschpapier, presst sie aus, so entfernt man zuerst den Säureüberschuss, aber zugleich presst man in das Papier einen rothbraunen Körper. Je öfter man sie stark auspresst, desto weniger gefärbt erscheint sie und desto mehr nehmen die Flecke im Papiere zu. Man kann die krystallinische Masse erst als einigermaassen rein betrachten, wenn man sie öfter zertheilt und stark ausgepresst hat. In diesem Zustande ist sie noch feucht; man trocknet sie leicht, wenn man sie 5 — 6 Tage in eine kleine Glocke über Schwefelsäure bringt, wo sie sich unverändert erhält; wohl getrocknet gab sie mir folgende Zusammensetzung:

Es waren 3 Bereitungen und sie war 5, 22, 17 Tage getrocknet worden.

I. 0,697 gaben 1,458 $\ddot{C}$ und 0,312 $\dot{H}$.

1,098 gaben Sticktoff vor dem Versuche 78 C C bei 11° und 763,1 M.

Stickstoff nach dem Versuche 140 CC bei 10° u. 764,8 M.

II. 0,408 Substanz gaben 0,857 $\ddot{C}$, 0,181 $\dot{H}$.

III. 0,467 Substanz gaben 0,976 $\ddot{C}$, 0,202 $\dot{H}$.

| | I. | II. | III. | At. | Ber. |
|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 57,84 | 58,08 | 57,79 | 18 | 58,17 |
| Wasserstoff | 4,98 | 4,93 | 4,80 | 18 | 4,75 |
| Stickstoff | 6,96 | — | — | 2 | 7,48 |
| Sauerstoff | 30,22 | — | — | 7 | 29,60. |

Das Resultat von Dumas und Peligot bietet einige Verschiedenheit von dem meinigen dar:

| | Gef. | At. | Ber. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 56,5 | 18 | 55,8 |
| Wasserstoff | 5,6 | 18 | 4,5 |
| Stickstoff | 6,8 | 2 | 7,2 |
| Sauerstoff | 31,1 | 8 | 32,5. |

Wahrscheinlich haben sie die Substanz nicht gut getrocknet angewendet.

Bevor ich die Veränderungen, welche das Oel durch die Salpetersäure erleidet, deuten will, ist es nöthig, den gelben Körper zu untersuchen, welcher sich gleichzeitig bildet und sich meist in dem Papiere findet, womit die Substanz ausgepresst wurde.

Dieser Körper ist ein Zersetzungsproduct des Oeles durch die Salpetersäure und darf nicht mit dem rothen Körper verwechselt werden, welcher sich in altem Oele bildet, wenn man dieses statt des frisch destillirten anwendet; das erstere ist ein Zersetzungsproduct der beiden Harze, von denen wir oben gesprochen haben und welche sich durch den Einfluss der Luft auf das Oel bilden.

Um diese Substanz zu erhalten, darf man nicht das Papier mit Wasser ausziehen, denn in dem Augenblicke, wo man ein solches Papierstück in Wasser taucht, verschwindet sie, und das Wasser enthält ein Zersetzungsproduct von dem Körper, welchen man isoliren wollte. Sie löst sich in Alkohol und Aether, aber die geringsten Mengen Wasser, welche diese Flüssigkeiten enthalten, zersetzen sie, die Alkalien zerstören sie gleichfalls. Unglücklicher Weise ist die Quantität dieses gelben Körpers sehr gering, und nach den Flecken zu urtheilen, welche sich im Papiere finden, beträgt sie ungefähr $\frac{1}{10}$ der krystallinischen Substanz.

Ich befinde mich daher in der Unmöglichkeit, etwas über seine Natur zu sagen. Die Papierstücke mit den rothen Flekken wurden mit Wasser behandelt; sie entfärbten sich sofort. Das Wasser wurde mit kohlensaurem Kali gesättigt und das Product destillirt. Es ging ein Oel über vom Geruche des Bittermandelöles, dessen Zusammensetzung aber sich durch $CH_2$ von dem reinen Oele unterschied.

0,291 des über Chlorcalcium getrockneten Oeles gaben 0,838 $\dot{C}$ und 0,159 $\dot{H}$.

| | Gef. | At. | Ber. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 79,63 | 15 | 79,95 |
| Wasserstoff | 6,07 | 14 | 6,09 |
| Sauerstoff | 14,30 | 2 | 13,95. |

$C_{15} C_{14} O_2 = C_{14} H_{12} O_2 + CH_2$.

Es ist also wahrscheinlich, dass der Benzoylwasserstoff sich darin mit $CH_2$ verbunden befindet. Die kleine Quantität des Oeles, welche ich besass, erlaubte mir nicht, andere Versuche damit anzustellen. Ich kann nur hinzufügen, dass einige Tropfen, während 24 Stunden der Luft ausgesetzt, sich gänzlich in Benzoësäure verwandelten.

Untersuchen wir jetzt das krystallinische Product. Es ist fest, und gut ausgepresst, von weisser Farbe, löslich in Alkohol und Aether und wird durch Wasser in neue Producte zerlegt. Kochender Alkohol löst davon mehr als kalter auf; beim Erkalten setzt es sich in krystallinischen Körnern ab; feuchte Luft zerlegt es, ist sie aber einigermaassen trocken, so erhält es sich unverändert; auch in verschlossenen Gefässen kann man es leicht aufbewahren. Sind diese nicht völlig verschlossen, so bildet es nach einigen Tagen eine rothe Flüssigkeit, indem es einen starken Geruch nach Bittermandelöl ausstösst; kaustische Kalilauge löst es und färbt es rothbraun, Wasser löst dieses sogleich und Essigsäure entfärbt es dann. Schwächeres Kali scheidet daraus ein orangegelbes Oel ab, Ammoniak löst es nicht, erzeugt aber dasselbe Oel, gasförmiges Ammoniak erzeugt damit unter Wärmeentwickelung ein rothes harziges Product, welches unlöslich in Wasser und löslich in Alkohol ist.

Concentrirte Schwefelsäure löst es mit gelber Farbe; fügt man Wasser hinzu, so wird die Flüssigkeit milchicht und es fällt Zimmtsäure nieder. Wird diese in Form von weissen Flocken durch das Filtrum abgeschieden und mit Salpetersäure oder chlorigsaurem Kalk erhitzt, so stösst sie einen Geruch nach Bittermandelöl aus, ist also nicht Benzoësäure; ausserdem habe ich sie nicht untersucht, ich habe nur beobachtet, dass sie schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und kochendem Wasser ist und sich in der Hitze mit Zimmtsäure und Benzoësäure sublimirt. Chlorwasserstoffsäure löst das stickstoffhaltige Product gänzlich auf; fügt man Wasser hinzu, so scheiden sich einige Tropfen eines farblosen Oeles ab.

Aus diesen Erscheinungen muss man schliessen, dass die organische Substanz, welche sich mit Salpetersäure verbunden hat, nicht Zimmtöl sei, sondern eine neue Verbindung.

Das krystallinische Product von der Einwirkung der Salpetersäure auf das Zimmtöl, wohlgetrocknet und ausgepresst, zerlegt sich durch Wasser und bildet ein neues Oel.

Taucht man es in Wasser, so geht es von der hellgelben Farbe in ein schönes Roth über und verwandelt sich zu gleicher Zeit in ein Oel, welches durch wiederholte Waschungen mit Wasser seine rothe Farbe verliert und fast gänzlich farblos wird. Wenn das Wasser davon farblos abläuft, so destillirt man die Substanz mit Wasser, scheidet sie davon ab und trocknet sie mit Chlorcalcium.

Dieses Oel unterscheidet sich wesentlich von dem Zimmtöl. Es bildet mit Salpetersäure wohl die krystallinische Verbindung, ohne indessen zu gleicher Zeit den rothbraunen Körper zu erzeugen, welchen das Zimmtöl dabei hervorbringt und welcher auf dem Löschpapiere zurückbleibt. Die neue salpetersaure Verbindung, durch Löschpapier von der überschüssigen Säure befreit, bleibt vollkommen weiss und macht darauf keine Flecke. Schwefelsäure färbt es dunkelgrün, wie das Zimmtöl, Salpetersäure verwandelt es in der Wärme in Benzoësäure.

Es ist schwerer als Wasser und farblos.

I. 0,234 gaben 0,692 $\ddot{C}$ und 0,129 $\dot{H}$.

II. 0,241 gaben 0,135 $\dot{H}$.

Diess ist:

| | I. | II. | At. | Ber. |
|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 81,77 | — | 18 | 82,1 |
| Wasserstoff | 6,12 | 6,22 | 16 | 5,9 |
| Sauerstoff | 12,11 | — | 2 | 12,0. |

Es ist diess ganz genau die Zusammensetzung, welche Dumas und Peligot dem Zimmtöle zuschreiben, von dem es sich indessen durch mehr als $1\frac{0}{0}$ Wasserstoff unterscheidet.

Hiernach ist es nicht schwer, sich Rechenschaft von der Einwirkung der Salpetersäure auf das Zimmtöl zu geben und die Umbildung der krystallinischen Substanz durch Wasser in das erwähnte Oel zu erklären.

Das Zimmtöl ist $C_{20}H_{22}O_2$, welches die salpetersaure Verbindung bildet, indem es $C_2H_4$ verliert und $C_{18}H_{18}N_2O_7$ oder $C_{18}H_{18}O_2 + N_2O_5$ wird. Der Körper $C_{18}H_{18}O_2$ selbst

muss 1 At. Wasser enthalten. Diess giebt $C_{18}$ $H_{16}$ $O_1$ + $N_2$ $O_5$, $H_2$ O oder $C_{18}$ $H_{16}$ $O_3$ + $N_2$ $O_3$, $H_2$ $O_1$. Diese letzte Formel ist die wahrscheinlichste, sie giebt Rechenschaft von der Entstehung des krystallinischen Körpers in Salpetersäure und zu gleicher Zeit von seiner Zersetzung durch Wasser in $C_{18}$ $H_{16}$ $O_2$, und endlich von der Bildung der Zimmtsäure, wenn man die salpetersaure Substanz in Schwefelsäure bringt und Wasser hinzufügt.

Nach dieser letzten Art, die Zusammensetzung der salpetersauren Verbindung auszulegen, sind die $C_2$ $H_4$, welche sich während der Einwirkung der Salpetersäure daraus ausscheiden, entweder oder nicht mit dem Sauerstoff der Salpetersäure zu dem rothbraunen Körper verbunden, welcher sich nicht bildet, wenn man das Oel $C_{18}$ $H_{16}$ $O_2$ in Salpetersäure eintropft. Wir wiederholen es, die krystallinische Verbindung, welche sich aus dem letzteren mit der Salpetersäure bildet, giebt nicht diese rothbraunen Flecke, sondern bleibt vollkommen weiss.

Werden diese rothbraunen Flecke durch Wasser zersetzt, so bildet sich Bittermandelöl und $CH_2$, Producte, deren Ursprung schwer zu erklären ist. Es ist mir indessen wahrscheinlich, dass das Bittermandelöl aus einem Theil des Körpers $C_{18}$ $H_{18}$ $N_2$ $O_7$ sich bildet, welches zugleich das Papier tränkt, und den man durch kohlensaures Kali in Bittermandelöl zerlegt, während das damit gemischte $CH_2$ ein wirkliches Product von $C_{20}$ $H_{22}$ $O_2$ = $C_{18}$ $H_{18}$ $O_2$ + 2 ($CH_2$) ist.

Rauchende Salpetersäure zu einigen Tropfen in Cassiaöl gebracht, zersetzt es unter Gasentwickelung sogleich in eine weisse krystallinische Materie, wahrscheinlich dieselbe, wie die Salpetersäure; fügt man Wasser hinzu, so bildet sich ein geringer Niederschlag eines rothen Harzes, und auf der Oberfläche erscheint Bittermandelöl.

Wendet man zu diesem Versuche auf ein Mal eine Drachme Cassiaöl an, so entwickelt sich eine starke Wärme unter heftiger Gasentwickelung, und man erhält ein Gemisch einer grossen Quantität Harz mit etwas unverändertem Oel. Die harzige Masse, gut mit Wasser erschöpft und mit Alkohol behandelt, löst sich fast gänzlich in kaltem Alkohol auf. Der gelöste Theil ist schön rothbraun, während sich einige braune Flocken

abscheiden, indem der Alkohol erkaltet. Das erste Harz wurde bei 140° getrocknet und gab mir bei der Analyse folgende Resultate:

0,270 gaben 0,684 $\ddot{C}$ u. 0,108 $\dot{H}$.

| | Gef. | | Ber. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 70,05 | 18 | 70,08 |
| Wasserstoff | 4,44 | 14 | 4,45 |
| Sauerstoff | 25,51 | 5 | 25,47. |

Es ist diess die Zusammensetzung der Zimmtsäure $C_{18}$ $H_{14}$ $O_3$ verbunden mit 2 At. Sauerstoff. Es ist schwerer als Wasser, darin unlöslich, löslich in Alkohol und Aether; kaustisches Kali löst es mit rothbrauner Farbe, Schwefelsäure schlägt es daraus unverändert nieder; Ammoniak löst es nicht. Wird eine alkoholische Lösung mit einer von essigsaurem Bleioxyd vermischt, so giebt es keinen Niederschlag; Wasser bringt darin sodann eine gelbe Fällung hervor. Concentrirte Schwefelsäure löst es bei gewöhnlicher Temperatur mit rothbrauner Farbe, Salpetersäure zersetzt es in der Wärme mit Gasentwickelung, greift es aber bei gewöhnlicher Temperatur nicht an.

Kommen wir jetzt auf das Oel $C_{18}$ $H_{16}$ $O_2$ zurück, oder das neue Product der Einwirkung der Salpetersäure auf das Zimmtöl. Man erinnert sich, dass Dumas und Peligot behauptet haben, wie sich das Bittermandelöl durch 2 At. Wasserstoff von der Benzoësäure unterscheidet, welche statt dessen 1 At. Sauerstoff besitzt $C_{14}$ $H_{12}$ $O_2$ und $C_{14}$ $H_{10}$ $O_3$, so sei auch das Zimmtöl Cinnamylwasserstoff, gebildet aus $C_{18}$ $H_{16}$ $O_2$, während die Zimmtsäure gebildet ist aus $C_{18}$ $H_{14}$ $O_3$.

Diese Versuche sind genau und ungenau. In Beziehung auf das Zimmtöl sind sie ungenau, denn dieses besteht nicht aus $C_{18}$ $H_{16}$ $O_2$, kann also auch nicht eine Wasserstoffverbindung von $C_{18}$ $H_{14}$ $O_2$ sein. Aber sie sind genau, indem es wirklich ein solches Oel giebt, und eine solche Beziehung zwischen diesen und der Zimmtsäure in der That besteht, wie wir sie bei dem Bittermandelöl und der Benzoësäure auffinden. Es ist nur noch übrig zu beweisen, dass dieses Oel in der That Cinnamylwasserstoff sei. Das Oel $C_{18}$ $H_{16}$ $O_2$ bildet sich aus $C_{20}$ $H_{22}$ $O_2$ durch Salpetersäure und den Einfluss der Zeit.

Will man die Ursache der Verschiedenheit, welche zwi-

[illegible] Analyse des Zimmtöls von Dumas und [illegible] aufsuchen, so glaube ich, dieselbe [illegible] zu [illegible]. Das Zimmt- und das Cassiaöl, lange Zeit [illegible] Gefässen aufbewahrt, zersetzt sich und giebt 2 Harze und Zimmtsäure.

[illegible] sich zugleich ein anderer öliger Körper, der [illegible] Wasserstoff und mehr Sauerstoff bei der Analyse [illegible] im Allgemeinen die chemischen Eigenschaften [illegible] besitzt, während es sich in einigen Puncten [illegible] unterscheidet. Z. B. verwandelt die rau[illegible] Salpetersäure dasselbe in einen krystallinischen Körper, [illegible] mit Wasser vermischt wird, Bittermandelöl [illegible] Spur des Harzes giebt, welches sich in [illegible] Zimmtöl bildet.

[illegible] die Salpetersäure mit $C_{18}$ $H_{16}$ $O_2$ verbindet, [illegible] die weisse Verbindung, während sich durch [illegible] auf $C_{20}$ $H_{22}$ $O_2$ noch ein anderer [illegible] Körper bildet. Endlich verwandelten sich einige [illegible] $C_{18}$ $H_{16}$ $O_2$ während 24 Stunden an der Luft [illegible] in Krystalle von weisser Zimmtsäure, während [illegible] diese erst nach Verlauf einiger Tage nur [illegible] gefärbt liefern.

[illegible] wenn es aus der Destillation eines alten Oels [illegible] immer mehr oder weniger von dem $C_{18}$ [illegible] und es ist möglich, es völlig in diesen Körper zu [illegible] wenn man das Oel in halbgefüllten Flaschen lange [illegible] Das alte Oel, welches ich untersucht habe, [illegible] davon die Hälfte.

[illegible] $C_{18}$ $H_{16}$ $O_2$ wird sich daher gleichzeitig mit der [illegible] auf Kosten der Elemente des Wassers, [illegible] mit 20 (CH)+O verbunden befindet. Es folgt [illegible] wenn ohne Zutritt der freien Zuft das Oel sich [illegible] weniger als 8 At. Sauerstoff absorbirt, während [illegible] der Zimmtsäure und der beiden Harze Alpha und [illegible] da sich zu gleicher Zeit ein Oel $C_{10}$ $H_{16}$ [illegible] welches in Berührung mit der Luft, leicht in $C_{18}$ [illegible] übergeht.

[illegible] scheint es mir, dass Dumas und Peligot ein [illegible] eines alten Oeles angewendet ha-

ben. Haben sie diess nicht gethan, so begingen sie in ihrer Analyse einen Fehler von 1% Wasserstoff. Die Umwandlung des Zimmtöls in Harze, welche sich mit Säuren verbinden können, giebt von der Eigenschaft desselben, Chlorwasserstoffsäure zu absorbiren, eine Erklärung. Es ist nicht das Oel selbst, welches diese Substanz absorbirt, sondern vielmehr die neuen Producte.

*Einwirkung des Ammoniaks auf das Zimmtöl.*

Zimmtöl und Cassiaöl absorbiren das Ammoniak; Dumas und Peligot geben an, es bilde sich nur ein Product, nicht zersetzbar durch Wasser, löslich in Alkohol und Aether, krystallisirend in seidenglänzenden Büscheln und unveränderlich an der Luft.

Nach meinen früheren Versuchen habe ich gefunden, dass eine andre Quantität Gas absorbirt werde, als Dumas und Peligot gefunden haben. Das Product selbst aber habe ich nicht untersucht.

Die Einwirkung der Säuren auf das Oel erweckte in mir den Verdacht, dass Ammoniak, welches dasselbe stark färbt und verdickt, es zu gleicher Zeit verändere und zersetze. Der Versuch hat es bestätigt.

Die ammoniakalischen Verbindungen des Zimmtöls habe ich 3 Jahre lang in verschlossenen Gefässen aufbewahrt. Sie wurden mit Alkohol behandelt und gelinde erwärmt. Man erhielt eine sehr schöne rothe Auflösung, und nach dem Erkalten sonderten sich keine Krystalle ab, wohl aber röthliche Flocken. Bei der Selbstverdunstung wurde sie farblos, indem sich noch mehr von dieser Substanz absetzte. Aber zu gleicher Zeit zeigte sich auf der Oberfläche ein farbloses Oel, welches einen so ähnlichen Geruch mit dem Muskatöl hatte, dass man es damit verwechseln konnte. Nach einigen Tagen färbte sich das Oel an der Luft braun, behielt aber stets den Geruch bei. Die rothe alkoholische Auflösung, welche die rothen Flocken abgesetzt hatte, wurde abgegossen, und der rothe Körper in einer neuen Menge heissen Alkohols aufgelöst. Beim Erkalten setzten sich die Flocken weniger roth, sondern gelblich ab.

Eine Auflösung von diesen gab endlich harzige gelbe Flocken. Die erkalteten alkoholischen Flüssigkeiten sind bei

gebrochenem Lichte schön roth, bei zurückgeworfenem Lichte schön grün; werden sie verdampft, so geben sie endlich ein rothes Harz.

Die beiden Körper, der rothe und der gelbe, wurden in Wasser, ohne gelöst zu werden, gekocht. Eine Verbindung des Cassiaöls mit dem Ammoniak gab mir nach 3 Jahren dieselben Resultate.

Es folgt daraus, dass das Zimmtöl sich mit dem Ammoniak nicht zu einem krystallinischen Körper verbindet, sondern sich unter dem Einflusse dieses Alkali's zersetzt.

Indessen musste die Bereitung wiederholt, und neuere Producte zerlegt werden.

Ich setzte daher Cassiaöl dem Ammoniakgas aus. Nach mehreren Tagen, als das Oel nichts mehr absorbirte, behandelte ich den harten Rückstand mit kochendem Wasser. Es entwickelte sich eine grosse Menge Ammoniakgas, und der Rückstand wurde citronengelb. Zu gleicher Zeit sonderte sich eine kleine Menge des oben erwähnten flüchtigen Oels ab, welches in diesem Falle den Geruch nach Muskatöl nicht so stark besass.

Kochender Alkohol löste die harzige Masse mit Leichtigkeit, und es setzten sich gelbe Flocken daraus ab. Die zurückbleibende Auflösung zeigte bei zurückgeworfenem Lichte weniger die grüne Farbe als die oben erwähnte. Sie gab bei erneuter Verdampfung durch Erkalten gelbliche Flocken, während die rothe Masse sich mehr und mehr veränderte, in dem Maasse, wie sich das Oel verflüchtigte.

Nachdem ich bemerkt hatte, dass das rothe Harz nur ein Gemenge von gelbem Harze und dem flüchtigen Oele sei, behandelte ich die rothe Masse, welche aus einer alten ammoniakalischen Verbindung abgeschieden war, mit Alkohol. Sie gab ebenso die gelben Flocken, bis endlich die ganze rothe Masse sich in verflüchtigtes Oel und in gelbes, in kaltem Alkohol fast unlösliches Harz verwandelt hatte.

Man sieht daraus, dass das Zimmt- und Cassiaöl durch gasförmiges Ammoniak in eine Verbindung eines flüchtigen Oels und eines gelben Harzes zerlegt werden, dass kochendes Wasser Ammoniak daraus gasförmig austreibt, und dass das Harz durch Alkohol und wiederholte Verdampfungen abgeschieden werden kann.

Die Zersetzung des Oels durch Ammoniak unterscheidet
h also von denen der Säuren; die Säuren erzeugen 2 Harze,
ihrend das Ammoniak nur 1 Harz und ein neues flüchtiges
oduct bildet.

Ich bedauere, dieses flüchtige Oel nicht haben ab-
heiden zu können, indessen scheint mir die Trennung des-
ben leicht zu sein, und ich zweifle nicht, dass man es, mit-
st einer erhöhten Temperatur, aus der harzigen ammoniaka-
chen Verbindung austreiben kann.

Es schmilzt bei 150° zu einem rothbraunen Körper, ist
lich in Aether, kochendem Alkohol, fast unlöslich in kaltem,
l vorzüglich unlöslich in Wasser. Mit Kalilauge gemischt,
wickelt es keine Spur von Ammoniak, diess ist alles aus-
trieben während der Behandlung der Masse mit kochendem
asser.

Schwefelsäure löst es bei gewöhnlicher Temperatur mit
lbrauner Farbe und völlig in gelinder Wärme, Wasser fällt
daraus unverändert, kalte Salpetersäure löst es nicht, ko-
ende färbt es roth, löst es auf, indem sie Gas und eine gelbe
issigkeit bildet. Kochende Chlorwasserstoffsäure färbt es
nkelbraun, ohne es zu lösen, kochendes kaustisches Kali
t es weder, noch verändert es seine Farbe, Ammoniak
enso. Dieses Harz hat viel Aehnlichkeit mit dem einen, wel-
es altes Cassiaöl enthält (Beta-Harz), aber es unterscheidet
h nach meinen Versuchen von demselben.

Die Analysen zweier verschiedener Producte sind folgende.
s eine war eine alte Verbindung, das andere eine neu
rgestellte.

I. 0,243 gab 0,756 C̈ 0,130 Ḣ
II. 0,187 gab 0,581 - 0,097 -

| | I. | II. | At. | Ber. |
|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 86,03 | 85,91 | 14 | 85,95 |
| Wasserstoff | 5,94 | 5,80 | 12 | 6,01 |
| Sauerstoff | 8,03 | 8,29 | 1 | 8,04. |

Dieses Harz bietet also dieselbe Zusammensetzung dar
e das, welches man durch Chlorwasserstoffsäure aus dem
mmtöl erhält, und das sich in kaltem Alkohol löst.

Während der Zersetzung des Zimmtöls durch Ammoniak
det sich keine Zimmtsäure. Das Wasser, mit welchem die
imoniakalische Verbindung gekocht wird, giebt nur Spuren

davon, wenn man es verdampft. Diese Spuren indessen zeigen sich nicht, wenn man Oel anwendet, das mit vieler Vorsicht und bei Ausschluss der Luft dargestellt ist.

Theilt man die Formel $C_{20}\ H_{22}\ O_{2}$, so ist das flüchtige Oel wahrscheinlich aus $C_{6}\ H_{10}\ O_{1}$ zusammengesetzt, vermuthlich minus Wasser.

## *Schlussfolgerungen.*

Nach den angeführten Thatsachen kann man schliessen, dass das Hydrat des Oxydes vom Radical 20 (CH), dessen Molecüle so lose verbunden sind, so viele neue Producte erzeugt, als die Umstände in gewisser Hinsicht sich ändern.

Unter dem Einflusse des Sauerstoffs bildet sich:

$C_{18}\ H_{14}\ O_{3}$ (Zimmtsäure)
$C_{12}\ H_{10}\ O_{1}$ (Harz)
$C_{15}\ H_{15}\ O_{2}$ (Harz).

In halbangefüllten Flaschen bildet sich ausserdem:

$C_{18}\ H_{18}\ O_{2}$ (Oel).

Unter dem Einflusse der Schwefelsäure und der Chlorwasserstoffsäure bilden sich nicht dieselben Körper; die Schwefelsäure nimmt nur Wasser fort und bildet:

$C_{15}\ H_{15}\ O_{1}$ (Harz)
$C_{30}\ H_{30}\ O_{1}$ (Harz),

die Chlorwasserstoffsäure bildet

$C_{20}\ H_{16}\ O_{1}$ (Harz)
$C_{14}\ H_{12}\ O_{1}$ (Harz)

und einen andern Körper, welcher noch nicht untersucht ist.

Kalte Salpetersäure bildet

$C_{18}\ H_{18}\ N_{2}\ O_{7}$;

aus dieser entsteht durch Wasser

$C_{18}\ H_{16}\ O_{2}$ (Oel),

ausser diesem bildet sich ein andres Product, welches noch nicht bekannt ist.

Unter dem Einflusse der kochenden Salpetersäure bildet sich

$C_{14}\ H_{12}\ O_{2}$ (Bittermandelöl)
$C_{14}\ H_{10}\ O_{3}$ (Benzoësäure).

Unter dem Einflusse rauchender Salpetersäure bildet sich

$C_{17}\ H_{12}\ O_{2}$ (Bittermandelöl)
$C_{18}\ H_{14}\ O_{5}$ (Harz).

Unter dem Einflusse des Ammoniaks

$C_{14}$ $H_{12}$ $O_1$ (Harz)

und ein öliger Körper, dessen Zusammensetzung noch unbekannt ist. Endlich erzeugen sich unter dem Einflusse der Alkalien und scheiden sich ab:

$C_{14}$ $H_{12}$ $O_2$ (Bittermandelöl)

$C_{14}$ $H_{10}$ $O_3$ (Benzoësäure)

Kohlenstoff und Wasserstoff.

Man muss also das Zimmtöl als eine organische Substanz betrachten, deren Elemente sehr lose gebunden sind und welche unter den verschiedenen Einflüssen verschiedene Producte erzeugt. Es bietet daher ein wichtiges Beispiel dar, nach welchem sich die Zersetzungsproducte bei jeder Operation vermehren, denen man es in der Folge unterwerfen wird.

Wahrscheinlich werden wir Verbindungen begegnen, welche weniger stabil sind, ähnlich denen, welche durch die Berührung wenig verschiedener Körper und unter wenig verschiedenen Umständen sowohl in den Pflanzen als in den Laboratorien eine so grosse Reihe von Körpern hervorbringen können, wie sie die Wissenschaft schon bei den flüchtigen Oelen, bei den Harzen und den Balsamen unterschieden hat.

---

## LII.

## *Ueber die Zusammensetzung der Harze der Benzoë.*

Von

VAN DER VLIET.

*(Bullet. des sciences phys. en Neerlande. 1838. livr. 3, p. 308.)*

Man findet in der Benzoë, ausser der Benzoësäure und einer flüchtigen Substanz, drei sehr verschiedene Harze, welche Unverdorben auf folgende Weise getrennt hat. Die gepulverte Benzoë wird in Wasser mit einem Ueberschusse von kohlensaurem Natron gekocht. Hierdurch löst man eins der Harze auf; die braune Flüssigkeit, welche sich gebildet hat, wird filtrirt, durch wenig Salzsäure sauer gemacht und kochend filtrirt. Hierbei erhält man auf dem Filtrum das Harz, welches sich abgeschieden hat; die Benzoësäure fällt beim Erkalten nieder und enthält noch ein wenig davon. Nachdem man zweimal die

Masse, welche noch 2 andere Harze enthält, mit kohlensaurem Natron ausgezogen hat, behandelt man sie mit Aether, welcher davon mehr als die Hälfte auflöst, ein zweites Harz bei der Verdampfung zurücklässt, während das dritte Harz, unlöslich in Aether, jedoch löslich in Alkohol, mit allen Unreinigkeiten der Benzoë zurückbleibt.

Unverdorben setzt diese 3 Harze, ihrer Eigenschaften zufolge, in die Gamma-Classe. Berzelius *) indessen nennt *Gammaharz* das, welches in kohlensaurem Natron löslich ist, *Alphaharz* das in Aether lösliche und *Betaharz* das zurückbleibende.

Um die Unterscheidung zu erleichtern, werden wir diese Bezeichnung beibehalten. Die Trennung dieser Harze ist sehr einfach, jedoch befinden sie sich noch nicht im Zustande der Reinheit.

Man hat nur das Gammaharz von der Benzoësäure noch zu befreien, indem man es abwechselnd pulvert und mit Wasser auskocht; sodann trocknet man es und betrachtet es als rein, wenn es einen constanten Schmelzpunct besitzt (180° C.).

Die von der Benzoësäure und dem Gammaharz befreite harzige Masse enthält die flüchtigen Bestandtheile, welche man in der Benzoë findet. Es bleibt indessen noch ein Theil kohlensaures Natron darin zurück, welches man durch Kochen mit Wasser nicht entfernen kann, da dieses Salz mit dem Harze eine unlösliche Verbindung bildet **). Diese Eigenschaft, welche dem Alphaharz eigen ist, zeigt sich deutlich, wenn man die Benzoë stark und wiederholt mit dem kohlensauren Alkali kocht. Wendet man hierzu, statt des kohlensauren Natrons, kohlensaures Kali an, so entfernt man endlich alles Alphaharz, die Verbindung ist in Wasser löslich geworden, während sie sich in Gammaharz umwandelt. Man erreicht diess nur langsam und in kleinen Quantitäten durch das kohlensaure Natron. Daraus erklärt sich, weshalb bei jeder neuen Kochung mit einem Alkali und bei dem Zusatze einer Säure zu der klaren Flüssigkeit sich ein Niederschlag bildet, welcher mit Wasser gekocht, ungelöstes Harz hinterlässt, während sich eine kleine Menge

*) Lehrb. der Chemie Bd. 7, S. 50.

**) Obgleich Wasser, damit gekocht, mit Säuren aufbraust.

nzoësäure darin löst. Um also die 3 Harze von Unver-rben zu erhalten, muss man die harzige Masse, die zwei-l mit kohlensaurem Natron ausgezogen ist, trocknen und das phaharz durch Aether ausziehen; was ungelöst zurückbleibt, das unreine Betaharz.

Das Alphaharz, wie es nach der Verdampfung des Aethers rückbleibt, enthält noch eine grosse Menge flüchtiger Be-andtheile der Benzoë, von denen man es durch Erwärmen nnen kann.'

Die braune Masse, welche nach der Behandlung des Ae-ers zurückbleibt, ist ein Gemenge von Betaharz, den Unrei-gkeiten der Benzoë und einer Verbindung des Alphaharzes t dem Alkali. Kocht man sie mit Alkohol, giesst die klare ssigkeit ab, so bleiben die Unreinigkeiten ungelöst, während e Verbindung des Alphaharzes sich beim Erkalten abscheidet. e erkaltete Flüssigkeit filtrirt man und dampft sie zur Trockne-n, pulvert den Rückstand und wäscht ihn mit Wasser, dem an einige Tropfen Salzsäure hinzugesetzt hat; nachdem man n gekocht hat, lässt man ihn sich absetzen, pulvert ihn, bringt n auf das Filtrum, wäscht und trocknet ihn. Es ist dann llig reines Betaharz.

Es scheint hiernach, dass die relativen Mengen der Harze der Benzoë unveränderlich sind. Je mehr man das Kochen rselben mit kohlensaurem Alkali wiederholt, wird auch die enge des Gammaharzes bedeutender, die des Alphaharzes ge-ger werden, während das Betaharz sich vermehrt.

Die Eigenschaften dieser Harze sind von Unverdorben ersucht und beschrieben *).

Ein Abriss davon soll hier gegeben werden.

*Alphaharz.* Es ist unlöslich in kohlensaurem Natron und ssigem Ammoniak, löslich in Alkohol, Kümmelöl, nicht in inöl. Die alkoholische Lösung wird durch die alkoholische sung von essigsaurem Kupferoxyd nicht gefällt, jedoch durch des essigsauren Bleioxyds. Es ist sehr löslich in Kali, wel-es im Ueberschusse es nicht als Kaliresinat fällt. Das Am-niaksalz zerlegt die wässerige Lösung der Kaliverbindung. lorcalcium und Chlorbaryum bewirken in Wasser unlösliche

*) Poggend. Ann. Bd. 17, S. 179.

Niederschläge, welche bei der Temperatur der kochenden Flüssigkeit pulverförmig bleiben, unlöslich in Alkohol und Aether sind. Die Kupfer- und die Quecksilbersalze geben mit dem Kaliresinat braune Niederschläge, welche unlöslich in Aether sind und Kupfer- und Quecksilberresinate bilden. Eisenchlorid bewirkt einen dunkelbraunen Niederschlag.

*Betaharz.* Es ist unlöslich in Aether, den ätherischen Oelen, Ammoniak und kohlensaurem Natron. Essigsaures Bleioxyd fällt die alkoholische Lösung, aber nicht essigsaures Kupferoxyd. Es ist sehr löslich in Kalilauge und wird durch einen Ueberschuss derselben niedergeschlagen. Salmiak fällt gleichfalls das Kaliresinat, das Harz ist bräunlich.

Werden diese *beiden* Harze der feuchten Luft ausgesetzt, wie man sie durch Fällung des Salmiaks erhält, so werden sie rothbraun und wandeln sich in Gammaharz um; sie werden dabei in kohlensaurem Natron löslich.

*Gammaharz.* Es ist löslich in Alkohol, schwer löslich in Aether und Kümmelöl, gar nicht in Steinöl. Essigsaures Bleioxyd fällt die alkoholische Lösung, aber nicht essigsaures Kupferoxyd. Das Bleisalz ist sowohl in Aether als Alkohol unlöslich. Es verbindet sich nicht mit Ammoniak und löst sich nicht darin; es ist löslich in Kali, von dem ein Ueberschuss es als Hydrat niederschlägt.

Das Kalisalz wird durch Salmiak gefällt; es ist löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether oder Terpentinöl, giebt mit essigsaurem Kupferoxyd einen grünen, bei der Temperatur der kochenden Flüssigkeit nicht zusammentrocknenden Niederschlag. Das Kupferresinat löst sich weder in Aether noch Terpentinöl.

Die nach der angegebenen Vorschrift gereinigten Harze gaben bei der Analyse folgende Resultate:

Alphaharz.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| I. | 0,182 | Substanz | gaben | 0,484 $\ddot{C}$, | 0,116 $\dot{H}$. |
| II. | 0,409 | — | — | 1,080 $\ddot{C}$, | 0,261 $\dot{H}$. |
| III. | 0,481 | — | — | 1,264 $\ddot{C}$, | 0,308 $\dot{H}$. |
| IV. | 0,402 | — | — | 1,060 $\ddot{C}$, | 0,256 $\dot{H}$. |
| V. | 0,285 | — | — | 0,752 $\ddot{C}$, | 0,186 $\dot{H}$. |
| VI. | 0,298 | — | — | 0,797 $\ddot{C}$, | 0,192 $\dot{H}$. |
| VII. | 0,270 | — | — | 0,711 $\ddot{C}$, | 0,174 $\dot{H}$. |
| VIII. | 0,217 | — | — | 0,580 $\ddot{C}$, | 0,144 $\dot{H}$. |

| | I. | II. | III. | IV. |
|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 73,53 | 73,01 | 72,78 | 72,91 |
| Wasserstoff | 7,08 | 7,09 | 7,12 | 7,08 |
| Sauerstoff | 19,39 | 19,90 | 20,10 | 20,01. |

| | I. | II. | III. | IV. |
|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 72,96 | 73,95 | 72,81 | 73,90 |
| Wasserstoff | 7,25 | 7,16 | 7,16 | 7,37 |
| Sauerstoff | 19,79 | 18,89 | 20,03 | 18,73. |

Ich habe die Bereitung dieses Harzes 4mal wiederholt und it den verschiedenen Producten die Analysen angestellt, wele jeden Zweifel über die Zusammensetzung desselben vernnten. Die beiden ersten Versuche wurden mit Bleiresinaten macht, die andern mit dem reinen Harze. Es wurden bei r Bestimmung des Bleioxyds einige Differenzen erhalten, wir nnen indessen mit Sicherheit die Bleisalze von 4 verschieden Bereitungen hervorbringen. Die Bleisalze wurden dargellt durch Fällung der alkoholischen Auflösung des Harzes t alkoholischer Bleizuckerlösung.

I. 0,258 Bleiresinat gaben 0,041 Blei und Bleioxyd, worin )16 Blei.

II. 0,615 gaben 0,099 Rückstand, worin 0,037 Blei.

III. 0,517 hinterliessen 0,081 Rückstand, worin 0,037 Blei.

IV. 0,478 hinterliessen 0,075 Rückstand, worin 0,060 Blei.

Diess giebt für die Zusammensetzung des Resinats folnde Zahlen:

| | I. | II. | III. | IV. |
|---|---|---|---|---|
| Harz | 83,65 | 83,45 | 83,79 | 83,35 |
| Bleioxyd | 16,35 | 16,55 | 16,21 | 16,65. |

Berechnet man aus diesen 4 Bleisalzen, welche durch verhiedene Bereitungen erhalten waren, die Menge des mit dem ei verbundenen Sauerstoffes, so findet man 1,386 oder $\frac{1}{14}$ des ıuerstoffes im Harze; diess giebt für die Zusammensetzung des ırzes folgende Zahlen:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 70 | = 5350,450 | = 73,56 |
| Wasserstoff | 84 | = 524,139 | = 7,20 |
| Sauerstoff | 14 | = 1400,000 | = 19,24 |
| | | 7274,589 | = 100,00. |

Das Atomgewicht des Alphaharzes, nach der Zusammentzung des Resinats berechnet, würde = 7214,20 sein.

Man kann also das Harz durch die Formel ausdrücken:
$_{70}H_{84}O_{14}$ oder $14(C_5H_6) + O_{14}$.

Niederschläge, welche bei der Temperatur d[...]
sigkeit pulverförmig bleiben, unlöslich in [...]
sind. Die Kupfer- und die Quecksilber[...]
Kaliresinat braune Niederschläge, welc[...]
sind und Kupfer- und Quecksilberres[...]
bewirkt einen dunkelbraunen Nieder[...]

*Betaharz.* Es ist unlöslich [...]
Oelen, Ammoniak und kohlens[...]
oxyd fällt die alkoholische L[...]
feroxyd. Es ist sehr lösli[...]
Ueberschuss derselben, [...]
falls das Kaliresinat [...]

Werden diese [...]
wie man sie durc[...]
rothbraun und [...]
dabei in kohl[...]

*Gamma*[...]
Aether u[...]
oxyd fäl[...]
[...]
lich[...]

[...] gende Zahlen:

| | I. | II. | III. |
|---|---|---|---|
| Harz | 74,22 | 75,85 | 73,55 |
| Bleioxyd | 25,78 | 24,15 | 26,45. |

Zieht man das Mittel aus diesen Zahlen, so erhält [...] auf 100 Th. Harz 3404 Bleioxyd, welche 2,0439 Sauerst[...] enthalten, oder $\frac{1}{9}$ des im Harze enthaltenen.

Die Zusammensetzung des Betaharzes ist also:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 40 | = | 3057,400 | = | 72,24 |
| Wasserstoff | 44 | = | 274,549 | = | 6,48 |
| Sauerstoff | 9 | = | 900,000 | = | 21,28 |
| | | | 4231,949 | | 100,00. |

Das Atomgewicht des Betaharzes, nach der Bleiverbindung berechnet, würde = 4099,0 sein. Die Formel ist $C_{40} H_{44} O_9$.

*Gammaharz.*

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| I. | 0,333 Subtsanz | gaben | 0,894 C̈, | 0,258 Ḣ. |
| II. | 0,298 | — — | 0,810 — | 0,224 — |
| III. | 0,322 | — — | 9,874 — | 0,246 — |
| IV. | 0,282 | — — | 0,765 — | 0,217 — |

| I. | II. | III. | IV. |
|---|---|---|---|
| 74,23 | 75,16 | 75,02 | 75,01 |
| 8,60 | 8,35 | 8,48 | 8,54 |
| 17,17 | 16,49 | 16,50 | 16,45. |

ammaharzes von verschiedenen Bereitun-

eferten 0,084 Rückstand, worin 0,058 Blei.
),118 Rückstand, worin 0,004 Blei.
0,78 Rückstand, worin 0,028 Blei.
Zusammensetzung des Resinats:

| I. | II. | III. |
|---|---|---|
| 69,20 | 68,00 | 68,95 |
| 0,80 | 32,00 | 31,05. |

) Th. Harz verbundenen Bleioxyds
Sauerstoff oder $\frac{1}{5}$ des im Harze

Zusammensetzung des Harzes,

93,05 = 75,36
= 249,50 = 8,20
5 = 500,00 = 16,44

3042,64 100,00.

des Gammaharzes, aus der Bleiverbin-
)62,81.

lso $C_{30}H_{40}O_5$ oder $5(C_6H_8) + O_5$.

der Zusammensetzung dieser 3 Harze
re Verschiedenheit nur in der Menge des
$H_2$ besteht.

dieser Harze hat uns gezeigt, dass, wenn
inem Alkali kocht, man die Benzoësäure
uszieht und dass man diese Operation so
, bis die harzige Masse, durch Aether
haharz mehr giebt, besonders wenn man
li anwendet. Wendet man hingegen koh-
so verbindet sich das Alphaharz damit
ether und kaltem Alkohol unlöslichen Kör-
m Erkalten des Alkohols, mit dem man
at, absetzt; man löst dabei das Betaharz
aft wurde erst nach der Analyse dieser
üher hatte ich die Idee, dass der Körper,

Betaharz von 4 verschiedenen Bereitungen.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| I. | 0,356 Substanz | gaben | 0,930 C̈, | 0,200 Ḧ. |
| II. | 0,406 — | — | 1,058 — | 0,231 — |
| III. | 0,306 — | — | 0,790 — | 0,178 — |
| IV. | 0,304 — | — | 0,794 — | — |
| V. | 0,301 — | — | 0,778 — | 0,183 — |
| VI. | 0,367 — | — | 0,959 — | 0,220 — |

| | I. | II. | III. | IV. | V. | VI. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 72,15 | 72,06 | 71,39 | 72,22 | 71,50 | 71,58 |
| Wasserstoff | 6,24 | 6,32 | 6,46 | — | 6,75 | 6,66 |
| Sauerstoff | 21,61 | 21,62 | 22,15 | — | 21,75 | 21,76 |

Die 3 ersten Analysen wurden mit Bleisalzen angestellt, welche durch 3 verschiedene Fällungen bereitet worden waren, um die Menge des Bleioxyds, das sich mit dem Harz verbindet, zu bestimmen. Die Salze wurden dargestellt wie die [illegible] dem Alphaharze.

I. 0,365 Bleiresinat gaben 0,090 Bleioxyd und Blei, worin 0,054 Blei.

II. 0,498 gaben 0,114 Rückstand, worin 0,082 Blei.

III. 0,344 gaben 0,087 Rückstand, worin 0,053 Blei; diess giebt für das Bleiresinat folgende Zahlen:

| | I. | II. | III. |
|---|---|---|---|
| Harz | 74,22 | 75,85 | 73,55 |
| Bleioxyd | 25,78 | 24,15 | 26,45. |

Zieht man das Mittel aus diesen Zahlen, so erhält man auf 100 Th. Harz 3404 Bleioxyd, welche 2,0439 Sauerstoff enthalten, oder $\frac{1}{9}$ des im Harze enthaltenen.

Die Zusammensetzung des Betaharzes ist also:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 40 = | 3057,400 = | 72,24 |
| Wasserstoff | 44 = | 274,549 = | 6,48 |
| Sauerstoff | 9 = | 900,000 = | 21,28 |
| | | 4231,949 | 100,00. |

Das Atomgewicht des Betaharzes, nach der Bleiverbindung berechnet, würde = 4099,0 sein. Die Formel ist $C_{40}H_{44}O_{9}$.

*Gammaharz.*

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| I. | 0,333 Subtsanz | gaben | 0,894 C̈, | 0,258 Ḧ. |
| II. | 0,298 — | — | 0,810 — | 0,224 — |
| III. | 0,322 — | — | 9,874 — | 0,246 — |
| IV. | 0,282 — | — | 0,765 — | 0,217 — |

| | I. | II. | III. | IV. |
|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 74,23 | 75,16 | 75,02 | 75,01 |
| Wasserstoff | 8,60 | 8,35 | 8,48 | 8,54 |
| Sauerstoff | 17,17 | 16,49 | 16,50 | 16,45. |

3 Bleisalze des Gammaharzes von verschiedenen Bereitungen gaben:

I. 0,287 Resinat lieferten 0,084 Rückstand, worin 0,058 Blei.

II. 0,370 gaben 0,118 Rückstand, worin 0,004 Blei.

III. 0,258 gaben 0,78 Rückstand, worin 0,028 Blei.

Diess giebt für die Zusammensetzung des Resinats:

| | I. | II. | III. |
|---|---|---|---|
| Harz | 69,20 | 68,00 | 68,95 |
| Bleioxyd | 30,80 | 32,00 | 31,05. |

Das Mittel des mit 100 Th. Harz verbundenen Bleioxyds beträgt 45,53, worin 3,265 Sauerstoff oder $\frac{1}{5}$ des im Harze enthaltenen.

Berechnet man darnach die Zusammensetzung des Harzes, so hat man:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 30 = | 2293,05 = | 75,36 |
| Wasserstoff | 40 = | 249,59 = | 8,20 |
| Sauerstoff | 5 = | 500,00 = | 16,44 |
| | | 3042,64 | 100,00. |

Das Atomgewicht des Gammaharzes, aus der Bleiverbindung berechnet, ist 3062,81.

Die Formel ist also $C_{30}H_{40}O_5$ oder $5(C_6H_8) + O_5$.

Die Betrachtung der Zusammensetzung dieser 3 Harze überzeugt uns, dass ihre Verschiedenheit nur in der Menge des Kohlenwasserstoffes $CH_2$ besteht.

Die Abscheidung dieser Harze hat uns gezeigt, dass, wenn man die Benzoë mit einem Alkali kocht, man die Benzoësäure und das Gammaharz auszieht und dass man diese Operation so lange fortsetzen kann, bis die harzige Masse, durch Aether ausgezogen, kein Alphaharz mehr giebt, besonders wenn man dazu kohlensaures Kali anwendet. Wendet man hingegen kohlensaures Natron an, so verbindet sich das Alphaharz damit und bildet einen in Aether und kaltem Alkohol unlöslichen Körper, welcher sich beim Erkalten des Alkohols, mit dem man die Masse behandelt hat, absetzt; man löst dabei das Betaharz auf. Diese Eigenschaft wurde erst nach der Analyse dieser Substanz erkannt. Früher hatte ich die Idee, dass der Körper,

welcher sich beim Erkalten des Alkohols absetzte, Betaharz sei, und deshalb schrieb ich dem Alphaharze die Zusammensetzung des Betaharzes zu, bis eine Analyse des wahren Betaharzes, welches in Alkohol gelöst geblieben war, mir seine Zusammensetzung zeigte. Das Harz, welches sich ausgeschieden hatte, war Alphaharz, mit kohlensaurem Natron gemengt, welches, nachdem das Alkali durch Kochen mit saurem Wasser entfernt worden war, dieselbe Zusammensetzung des beschriebenen Alphaharzes zeigte. Wir müssen also annehmen, dass die Benzoë nur 2 Harze enthält, das Beta- und das Gammaharz.

Behandelt man die Benzoë mit einem Alkali, so entfernt man die Säure, zersetzt eine Partie des Alphaharzes in 2 Harze, welche zusammen dieselbe Zusammensetzung zeigen wie das nicht zersetzte Harz.

| | | |
|---|---|---|
| Alphaharz | = | $C_{70}\ H_{84}\ O_{14}$ |
| weniger Gammaharz | = | $C_{30}\ H_{40}\ O_5$ |
| Betaharz | = | $C_{40}\ H_{44}\ O_9$. |

Durch einen Versuch habe ich mich überzeugt, dass diese Zersetzung nur durch Behandlung des Harzes mit Alkali vollständig erhalten werden kann.

Wir können diese Harze noch betrachten als Oxyde von $C_4H_4$, verbunden mit Kohlenwasserstoff.

Alphaharz $14(C_4H_4)\ O_{14} + 14CH_2$,

Betaharz $9(CH_4)\ O_9 + 4CH_2$,

Gammaharz $5(C_4H_4)\ O_5 + 10CH_2$.

Die Zusammensetzung der Harze im Allgemeinen ist zu wenig bekannt, um Vergleichungen damit anstellen zu können. Frémy hat aus dem Perubalsam durch Schwefelsäure ein Harz abgeschieden, welches in der Zusammensetzung mehreren Betaharzen entspricht.

Banastre *) hat eine krystallinische Substanz aus der Gewürznelke abgeschieden, das Eugenin, welches nach Dumas **) dem Alphaharze der Benzoë gleich sein würde.

### *Nachschrift von Mulder.*

Hr. Van der Vliet, welcher die Benzoëharze in meinem Laboratorium mit sehr vieler Sorgfalt untersucht hat, theilte mir

*) *Journ. de Pharm. T. XX, p. 565.*

**) *Journ. de Pharm. T. XX, p. 30.*

... Quantität derselben mit, um sie zu analysiren. Folgendes ... die Resultate:

Alphaharz 0,486, bei 140° lange Zeit getrocknet, wie auch ... andern, gaben 1,303 C̈ und 0,321 Ḣ.

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff | 74,13 |
| Wasserstoff | 7,33 |
| Sauerstoff | 18,54. |

Beta 0,247 gaben 0,650 C̈, 0,151 Ḣ.

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff | 72,77 |
| Wasserstoff | 6,88 |
| Sauerstoff | 20,35. |

Gamma 0,245 gaben 0,666 C̈, 0,189 Ḣ.

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff | 75,17 |
| Wasserstoff | 8,57 |
| Sauerstoff | 16,26. |

Diese Resultate sind dieselben wie die von Van der Vliet ... haltenen.

---

## LIII.

## Einwirkung des Chlors auf das Chinoyl.

Von

A. WOSKRESSENSKY.

(*Bullet. scient. de Petersb. T. VI, p. 186.*)

Vor einiger Zeit habe ich in Liebig's *Ann. der Pharm.* ... *XVII, p. 257* eine Abhandlung über die Zusammensetzung ...d chemischen Eigenschaften des Chinoyls mitgetheilt, der neuen ...bstanz, welche ich in der Chinasäure entdeckt habe *).

*) Die krystallisirte Chinasäure besteht nach des Hrn. Verf. Ver... ...chen aus $C_{14}H_{24}O_{12}$, oder $C_{14}H_{16}O_8 + 4Aq$; das chinasaure Sil... ...roxyd ist $C_{14}H_{16}O_8 + \begin{cases}3Aq\\AgO\end{cases}$, der getrocknete chinasaure Kalk ...$_{14}H_{16}O_8 + \begin{cases}3Aq\\CaO\end{cases}$, das basisch chinasaure Kupferoxyd $C_{14}H_{16}O_8$ ... $\begin{cases}2Aq\\CuO\end{cases}$, das basisch chinasaure Bleioxyd $C_{14}H_{16}O_8 + 4PbO$. ...enn ein chinasaures Salz bei gelinder Hitze verbrannt wird, so ...kommt man mit Wasserdämpfen und Ameisensäure einen Anflug ...n goldgelben Nadeln, die sich leicht sublimiren lassen. Diess ist ...e Substanz, welche der Verf. Chinoyl nennt. Am leichtesten wird ...e erhalten, wenn man Chinasäure oder ein chinasaures Salz mit

Indem ich meine Untersuchungen über die Natur dieses Körpers verfolgte, namentlich um sein Atomgewicht festzusetzen, so untersuchte ich auch die Veränderungen, welche er durch die Einwirkung des Chlors erleidet.

Unterwirft man das reine Chinoyl der Einwirkung des gasförmigen trocknen Chlors in einer Glasröhre, so entsteht eine sehr lebhafte Reaction; man sieht Dämpfe von Chlorwasserstoffsäure entweichen und zu gleicher Zeit steigt die Temperatur mit solcher Schnelligkeit, dass es unmöglich ist, den Versuch in einem etwas grösseren Maassstabe anzustellen, ohne Gefahr zu laufen, die ganze Masse zu verbrennen. Diese Unbequemlichkeit verschwindet, wenn man mit kleinen Massen arbeitet und Sorgfalt auf die Abkühlung derselben verwendet. Nach der ersten Einwirkung würde die Zersetzung aufhören, wenn man sie nicht durch Wärme unterstützte. Man bringt die Röhre in kochendes Wasser und regulirt die Temperatur, je nachdem die Zersetzung fortschreitet. Der Chlorstrom reisst die Dämpfe der neuen Substanz mit sich fort; man treibt sie in einen kalten Ballon, wo sie sich in gelblichen Blättchen mit Silberglanz condensiren.

Um diese Substanz von dem Chlor und andern fremden Stoffen zu befreien, genügt es, sie in heissem Alkohol zu lösen und krystallisiren zu lassen, indem man ein wenig kaltes Wasser hinzufügt. Um die Krystalle zu troknen, legt man sie zwischen doppeltes Josephpapier; nach einigen Stunden haben sie allen Alkohol verloren.

Das auf diese Weise bereitete gechlorte Chinoyl ist bei der gewöhnlichen Temperatur fest, zerreiblich, sanft anzufühlen, von einem penetranten, aromatischen, eigenthümlichen Geruche. Organische Substanzen, damit in Berührung gebracht,

4 Th. Braunstein und 1 Th. Schwefelsäure, die mit der Hälfte Wasser verdünnt wird, in einer Retorte erwärmt. Das Chinoyl legt sich in der Vorlage in gelben Nadeln an, die man durch Auspressen und Sublimiren reinigt. Es ist flüchtig, schwerer als Wasser, unverändert sublimirbar, schmilzt bei 100° zu einer gelben Flüssigkeit und verbreitet beim Verdampfen einen die Augen reizenden Geruch. In Wasser ist das Chinoyl schwer löslich, in Alkohol und Aether leichter. Die Auflösungen sind ohne Wirkung auf die Pflanzenfarben. Für die Zusammensetzung des Chinoyls fand der Verf. die Zusammensetzung $C_3H_2O$.

orden davon zersetzt, während sie eine dunkelrothe Farbe erhalten. Bei einer Temperatur von wenig mehr als 100° geräth es in Schmelzung, ohne eine Zersetzung zu erleiden. Es ist sehr wenig löslich in Wasser, selbst in kochendem, löst sich leicht in Aether und kochendem Alkohol, aus denen es durch kaltes Wasser gefällt wird. Seine Auflösungen reagiren weder alkalisch noch sauer. In den Metallsalzauflösungen bringen seine Lösungen keinen Niederschlag hervor, selbst nicht im neutralen essigsauren Bleioxyd oder Silberoxyd. So hat das Chlor, welches darin in beträchtlicher Menge vorhanden ist, seine charakteristischen Eigenschaften eingebüsst und ist *latent* geworden, und seine Anwesenheit kann nur bei einer völligen Zerstörung der organischen Substanz erkannt werden.

Die Analyse gab folgende Resultate:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 1) | 0,1835 Gr. | Substanz | gaben | 0,2261 Gr. | C̈. |
| | | | | 0,014 - | Ḣ. |
| 2) | 0,2925 — | — | — | 0,3548 - | C̈. |
| | | | | 0,0175 - | Ḣ. |
| 3) | 0,2606 — | — | — | 0,3154 - | C̈. |
| 4) | 0,2865 — | — | — | 0,0216 - | Ḣ. |

Um das Chlor zu bestimmen, wurde die Substanz in einer Glasröhre mit reinem kaustischen Kalk geglüht.

0,1406 Gr. gaben 0,2798 Chlorsilber.

Diess giebt:

| | 1. | 2. | 3. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 34,018 | 33,54 | 34,8006 |
| Wasserstoff | 0,848 | 0,665 | 0,845 |
| Sauerstoff | 15,629 | 16,35 | 14,9094 |
| Chlor | 49,445 | 49,445 | 49,445 |
| | 100,000 | 100,000 | 100,0000. |

Diese Zahlen geben für das gechlorte Chinoyl folgende sehr einfache Formel: $C_{12}\ H_2\ O_4\ Cl_6$. Diess liefert folgende Verhältnisse:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 12C | = | 917,220 | 34,512 |
| 2H | = | 12,479 | 0,462 |
| 4O | = | 400,000 | 15,050 |
| 6Cl | = | 1327,950 | 49,966 |
| | | 2657,649 | 100,000. |

Wir haben also hier eine neue Thatsache, die als Stütze der Substitutionstheorie oder vielmehr der *Metalepsie* von Du-

mas dienen kann. Bei der Einwirkung des Chlors auf das Chinoyl sind alle andern Stoffe dieselben geblieben, nur der Wasserstoff ist in 6 At. durch das Chlor ausgetrieben und durch dasselbe vertreten worden. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften sind in dem neuen Körper bis auf unwesentliche Veränderungen gleichfalls dieselben geblieben wie im Chinoyl. Ich habe einige Gründe, anzunehmen, dass die Substitution des Chlors für den Wasserstoff stufenweise erfolgt, so dass anfangs ein Körper gebildet wird, welcher nur 4 At. Wasserstoff gegen das Chlor ausgetauscht hat, und dass eine fortgesetzte Einwirkung des Chlors erst im Stande war, von Neuem 2 At. Wasserstoff zu entfernen und so den Körper zu bilden, den ich so eben analysirt habe.

---

## LIV.

## *Ueber die Wirkung mehrerer einfachen Körper auf Quecksilberchlorür und -chlorid.*

Von

H. CAPITAINE.

*(Journ. de Pharm. Sept. 1839. p. 549.)*

Bei der Wirkung des Zinns auf Aetzsublimat bilden sich ausser dem Zinnchlorid oder der rauchenden Flüssigkeit von Libavius andere Zusammensetzungen, welche in den neuern chemischen Schriften nicht erwähnt werden, über die aber die ältern Schriften sehr genaue Details geben.

Macquer, Baumé, Fourcroy beschreiben sorgfältig alle die Erscheinungen, welche bei Bereitung der rauchenden Flüssigkeit von Libavius vorkommen. Sie erwähnen eine Substanz von schmuzig weisser Farbe, welche sich in den verschiedenen Theilen des Apparates absetzt und heften ihre Aufmerksamkeit auf eine grauliche feste Substanz mit glasigem Bruche, welche in der Retorte zurückbleibt und die sie mit dem Namen Zinnbutter bezeichnen. Da sie aber nichts über die Natur dieser Producte äussern, so hielt ich es für nützlich, die Eigenschaften und die Zusammensetzung derselben zu untersuchen.

Ich erkannte, dass die graue Substanz, welche in der Retorte zurückbleibt, Calomel und Zinnchlorür enthält, in veränderlichen Mengen, je nach den Umständen der Operation.

Der Wirkung der Hitze unterworfen, entwickelt sie ein weisses Product, welches aus beiden, Zinnchlorür und Quecksilberchlorür, in bestimmten Verhältnissen besteht. Die schmuzig weisse Substanz, welche sich im Innern des Apparates absetzt, enthält viel Calomel. Sie enthält auch Zinnchlorür, denn sie wird beim Zutritte der Luft schwarz.

Die Nebenproducte, welche jedoch wichtig sind und bei der Bereitung des Zinnchlorids nach dem Verfahren der ältern Chemiker entstehen, mussten mich natürlich veranlassen, mit grösserer Sorgfalt als bisher die Wirkung des Aetzsublimates auf Arsenik und Antimon zu studiren, 2 Körper, welche viel Aehnlichkeit mit einander haben und die auch in einigen ihrer chemischen Eigenschaften dem Zinn gleichen.

Wenn man Arsenik auf Quecksilberchlorid wirken lässt, so bildet sich nicht blos Arsenikchlorid. Vielmehr verdichtet sich eine rothbräunliche Substanz und hängt sich stark an die Wölbung und den Hals der Retorte an. Sie enthält Calomel und Arsenik.

Mit reinem Antimon bildet sich nichts Eigenthümliches. Wir werden weiter unten sehen, wie das aufmerksame Studium der Wirkung des käuflichen Antimons auf das Aetzsublimat mir die Erklärung einer ausserordentlichen Thatsache an die Hand gegeben hat, welche vor 12 Jahren von Sérullas als paradox angezeigt wurde, dass nämlich die Antimonbutter kein Arsenik enthält, selbst wenn sie aus arsenikhaltigem Antimon bereitet worden war.

Wenn man statt Quecksilberchlorid Calomel anwendet, so bildet sich blos Antimonbutter und auch ganz leicht. Aber mit Zinn und Arsenik sind die Producte, welche nur Nebenproducte waren, gewissermaassen die einzigen, welche sich bilden. Mit Zinn zeigt sich nicht ein einziger Tropfen Zinnchlorid. Mit Arsenik entwickelt sich etwas weniges Arsenikchlorid und bildet sich eine grosse Menge der Substanz, die Calomel und Arsenik enthält.

Erhitzt man Schwefel mit Aetzsublimat, so entwickeln sich nur Spuren von Unterschwefelchlorid (*Chloride hyposulfureux*), die beiden Körper verbinden sich und erzeugen eine durch ihre Eigenschaften sowohl als durch ihre Zusammensetzung merkwürdige krystallinische Substanz. Sie kann als Quecksilberchlorid

und Schwefel, oder als Quecksilberchlorür, verbunden mit Unterschwefelchlorid, betrachtet werden.

Das sind die verschiedenen Producte, deren Bildung ich bei der Wirkung des Zinns, des Arseniks und des Schwefels auf das Quecksilberchlorür und chlorid beobachtet habe. Ich werde jetzt diese Producte, so wie die Erscheinungen, welche ihre Bereitung begleiten, genau untersuchen.

*Wirkung des Zinns auf Calomel und Aetzsublimat.*

Das Zinn wirkt auf das Aetzsublimat sehr kräftig. Wenn man im Oelbade in einer mit ihrem Recipienten versehenen Retorte ein Gemenge von 3 Th. Quecksilberchlorid und 3 Th. durch Zusetzen eines Theils Quecksilber pulverisirbar gemachtes Zinn zu einem gewissen Zeitpuncte bis gegen 220° erhitzt, so entsteht eine lebhafte Reaction, weisse dicke Dämpfe stürzen mit Gewalt in das Innere des Apparates und lassen sein Zersprengen fürchten. Bald aber setzen sie sich in dem Halse der Retorte und an den Wänden des Recipienten in Gestalt eines weissgrauen Pulvers ab und lassen das Zinnchlorid, welches rein und farblos übergeht, bemerken.

Nach Beendigung der Operation sieht man in der Retorte auf dem zurückbleibenden Zinnamalgam eine Schicht von einer braunen Substanz, welche der Verflüchtigung bei einer Temperatur widersteht, bei der das Zinnchlorid überging. Das ist die Substanz, welche Calomel und wasserfreies Zinnchlorür enthält. Diess ist die Zinnbutter der ältern Chemiker.

Wenn man diese Substanz allein in einer Retorte erhitzt, so schmilzt sie, fängt an sich aufzublähen und entwickelt Zinnchlorid, welches durch die Reaction einer gewissen Menge Zinnchlorür auf eine proportionale Menge Quecksilberchlorür entsteht. Eine weisse Substanz in unbestimmbaren Krystallen, oft durch fein zertheiltes Quecksilber verunreinigt, verdichtet sich in dem Halse der Retorte in Gestalt von mehr oder weniger dicken Platten. Diess ist die Verbindung von Zinnchlorür und Quecksilberchlorür in bestimmten Verhältnissen. Endlich bleibt in der Retorte wieder abgeschiedenes Quecksilber und wasserfreies Zinnchlorür zurück, welches noch ein wenig Quecksilberchlorür zurückhält.

Ich will für den Augenblick die weisse Substanz über-

gehen, welche sich an den Hals der Retorte ansetzt, um einige Worte über die Eigenschaften und die Bereitung des wasserfreien Zinnchlorürs zu sagen.

*Wasserfreies Zinnchlorür.*

Es zeigt sich in Gestalt einer fast rein weissen, festen, bröcklichen Substanz mit glasigem Bruche. Es hat die ihm beigelegte graue Farbe nur dann, wenn es unrein ist. Der Wirkung der Wärme ausgesetzt, geräth es gegen 250° in Fluss, siedet und verflüchtigt sich etwas unter dem beginnenden Rothglühen. Es besitzt eine Eigenschaft, welche nicht gestattet, seine Dichtigkeit in Dampfgestalt zu bestimmen. Es verflüchtigt sich niemals völlig, ohne eine theilweise Zersetzung zu erleiden, wobei Zinnsesquichlorid und gelbes erdiges Unterzinnchlorür entsteht, das in dem Destillirgefässe zurückbleibt. Im geschmolzenen Zustande hat es eine sehr grosse Neigung, in die Schmelztiegel einzudringen, in deren unterem Theile es Risse erzeugt, welche dieselben zu weiterem Gebrauche sehr schnell untauglich machen.

Es löst sich, ohne sich zu verändern, in Wasser auf, aber die Flüssigkeit bleibt nur sehr kurze Zeit klar. Sie trübt sich sogleich, wird milchicht und setzt Zinnoxychlorür ab. Endlich löst sich beim Zutritte der Luft das Oxychlorür auf, die Flüssigkeit klärt sich und wird durchsichtig.

Absoluter Alkohol löst es sehr gut auf. Er löst es besser in der Wärme als in der Kälte auf und wird beim Erkalten syrupartig. Die Auflösung nimmt nach einiger Zeit einen unzweideutigen Geruch nach Chlorwasserstoffäther an. Dem Zutritt der Luft ausgesetzt, behält sie sehr lange, ohne ihre Durchsichtigkeit zu verlieren, die Eigenschaft, das Goldchlorür purpurfarbig zu fällen.

Das wasserfreie Zinnchlorür erhält sich gut an der Luft. Es ist bei weitem weniger veränderlich, als wenn es wasserhaltig ist. Es scheint selbst den Sauerstoff nur absorbiren zu können, wenn es völlig in diesen letztern Zustand übergegangen ist. Ich habe es fast 3 Wochen dem Zutritt der Luft ausgesetzt, es zerfiel zum Theil, hatte aber nicht die Eigenschaft verloren, sich völlig in Wasser aufzulösen.

Das wasserfreie Zinnchlorür, welches bei der Wirkung der Wärme auf die Zinnbutter ausser dem Quecksilberchlorür, das

sie noch zurückhält, als Rückstand bleibt, enthält alles Eisen, welches in dem angewendeten Zinne vorhanden war, als Chlorür. In einer kleinen Retorte mit kurzem Halse erhitzt, entwickelt es ein wenig Zinnchlorid, kommt in's Sieden und geht unter Ausstossen weisser, dicker und erstickender Dämpfe über. Das Product wird in einem kleinen Kolben von dünnem Glase, welcher mit einigen glühenden Kohlen umgeben ist, aufgefangen. Die ersten Portionen, welche bei der Destillation übergehen, sind grau und selbst schwarz, sie enthalten sehr zertheiltes Quecksilber, aber kein Eisen. Am Ende der Operation ist das Product hellgelb, fast weiss. Es ist frei von Quecksilber, enthält aber viel Eisen. Die ersten Producte, einer zweiten Destillation unterworfen, gaben endlich sehr reines wasserfreies Zinnchlorür.

Ein sehr einfaches und sehr ökonomisches Verfahren, um wasserfreies Zinnchlorür zu erhalten, besteht darin, dass man zuerst käufliches Zinnsalz in einem sehr grossen hessischen Schmelztiegel erhitzt. Es würde unmöglich sein, die Operation in einer Retorte vorzunehmen, wie es in mehreren chemischen Schriften vorgeschrieben ist. Die Substanz bläht sich auf, schwillt sehr an und würde in den Hals übergehen, ohne die beabsichtigte Zersetzung erlitten zu haben.

Die Zersetzung muss durchaus in einem Tiegel vorgenommen werden. Man wendet eine mässige Wärme an, das Zinnsalz kommt in Fluss, bläht sich auf und entwickelt dicke Dämpfe von Wasser und Chlorwasserstoffsäure. Bald hört das Product auf anzuschwellen und fängt an in glühenden Fluss zu gerathen. Wenn es in ruhigem Flusse ist, schüttet man es in einen kleinern Tiegel. Beim Erkalten gesteht es zu einer braunen Masse, welche gröblich gepulvert und in einer beschlagenen Glasretorte destillirt wird. Die ersten Producte sind vollkommen rein, die letzten können ein wenig Eisen enthalten. Sie werden besonders aufgefangen, um sie von Neuem destilliren zu können.

### *Chlorzinn-Chlorquecksilber (Chloro-stannite mercureux).*

Die weisse Substanz, welche sich sublimirt, wenn man die Zinnbutter mässig erwärmt, bildet sich, wie ich gesagt habe, durch die Verbindung von Zinnchlorür mit Quecksilberchlorür.

Ich will sie mit dem Namen Zinnquecksilberchlorür (*Chlorostannite mercureux*) bezeichnen. Es ist sehr wahrscheinlich, dass das Zinnchlorür darin die Rolle einer Säure spielt.

Das Zinnquecksilberchlorür besitzt im Zustande der Reinheit eine vollkommene Weisse. Es zeigt sich in Gestalt kleiner dendritischer Krystalle, welche eine conische Centralaxe zeigen, um welche Verzweigungen von derselben Form gruppirt sind. Es ist flüchtig, aber sein Verflüchtigungspunct fällt mit seinem Zersetzungspuncte zusammen, so dass man es niemals gänzlich verflüchtigen kann. Wenn man es erhitzt, so sublimirt sich blos ein Theil, der andere Theil zersetzt sich in metallisches Quecksilber, in Zinnchlorür und in Zinnchlorid, welches man aufsammeln kann. Dieser Umstand macht es sehr schwierig, es rein zu erhalten. Wird die Wärme nur etwas zu sehr gesteigert, so verflüchtigt sich Quecksilber und hängt sich in kleinen Kügelchen an das sublimirte Product an. Dessen ungeachtet kann man es vollkommen rein erhalten, wenn man Zinnbutter bei einer Temperatur, die nicht 360° übersteigt, erhitzt.

Das Zinnquecksilberchlorür wird bei seiner Behandlung mit Wasser grau, nachher schwarz, weil das Quecksilberchlorür durch das Zinnchlorür reducirt wird. Es enthält den Körper, welcher mit dem besten Erfolge angewendet wird, um das Quecksilber zu bestimmen. Auch zeigt seine Analyse hinsichtlich der Bestimmung dieses Metalles keine Schwierigkeit. Man braucht blos ein bekanntes Gewicht dieses Körpers einige Augenblicke mit einer angemessenen Menge Wasser, welches mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert ist, zu sieden. Es ist jedoch von Nutzen, zu der Flüssigkeit etwas Zinnchlorür zu setzen, um das ganze in der Verbindung enthaltene Quecksilber zu reduciren.

Die Bestimmung des Chlors und Zinns zeigt eine Schwierigkeit, die man übrigens sehr leicht überwinden kann. Wenn man die Substanz mit kohlensaurem Natron behandelt, so entsteht Zinnoxyd, Quecksilberoxyd und Chlornatrium. Bringt man das Ganze auf ein Filter, so geht die Flüssigkeit anfangs klar über, wenn man aber das Filter mit reinem Wasser wäscht, so nimmt das Waschwasser Zinnoxyd mit sich. Um diess zu verhüten, muss man nach dem Filtriren der Flüssigkeit das Filter, ohne es zu waschen, auf dem Trichter, in dem es sich befin-

det, trocknen. Das Zinnoxyd zieht sich beim Trocknen zusammen, oxydirt sich zum Theil höher und verliert endlich die Eigenschaft, mit dem Waschwasser durch das Filter zu gehen. Man giesst dasselbe mit der erstern Flüssigkeit zusammen, das Ganze wird nach dem Ansäuern durch Salpetersäure mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Es ist von grosser Wichtigkeit, die Substanz einige Zeit mit kohlensaurem Natron sieden zu lassen; denn ohne diese Vorsichtsmaassregel würde sie eine unvollständige Zersetzung erleiden und ein Verlust an Chlor stattfinden.

Um das Zinn zu bestimmen, trocknet man das Filter, welches das Quecksilberoxyd und das Zinnoxyd enthält, nachher befeuchtet man es in einem Porcellantiegel mit reiner Salpetersäure und erhitzt denselben, bis die ganze Substanz des Filters verbrannt ist. Der Tiegel wird gewogen, das Gewicht der darin enthaltenen Zinnsäure zeigt die Menge Zinn an.

Ein anderes ziemlich einfaches Verfahren zur Bestimmung des Zinns, durch welches aber blos das Zinn bestimmt wird, besteht darin, dass man eine gewisse Menge Substanz in einem Porcellantiegel mit einem Ueberschusse von Aetzammoniak behandelt. Das Ganze wird bei einer gelinden Wärme getrocknet, nachher der Tiegel bis zum Rothglühen erhitzt. Es entwickelt sich Salmiak, metallisches Quecksilber und es bleibt Zinnsäure zurück.

3,867 Substanz gaben mir 2,371 oder 61,31 p. C. metallisches Quecksilber.

Eine andere Analyse stimmte vollkommen mit diesem Resultate überein.

4,264 Substanz, mit kohlensaurem Natron u. s. w. behandelt, gaben:

Zinnsäure 0,96 = 0,754 oder 17,68 p. C. Zinn.

Chlorsilber 3,646 = 0,899 oder 21,09 p. C. Chlor.

Bei einem andern Versuche, wo blos das Zinn durch Ammoniak bestimmt wurde, erhielt ich auf 4,306 Substanz:

Zinnsäure 0,935 = 0,735 oder 17,07 p. C. Zinn.

Wenn man für das Zinn die zuerst gefundene Zahl nimmt, welche genauer sein muss als die zweite, in Betracht dass die sich entwickelnden reichlichen Salmiakdämpfe etwas Zinnsäure mit sich genommen haben können, so erhält man auf 100 Th. Substanz:

| | |
|---|---|
| Quecksilber | 61,31 |
| Zinn | 17,68 |
| Chlor | 21,09 |
| | 100,08. |

Diese analystischen Resultate entsprechen folgender Zusammensetzung:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Quecksilber | 2 Atome | 2531,65 | oder | 60,97 |
| Zinn | 1 Atom | 735,29 | - | 17,71 |
| Chlor | 4 Atome | 885,30 | - | 21,32 |
| | | 4152,24 | | 100,00. |

Das Chlor ist, wie man sieht, in der Menge vorhanden, um das Quecksilber in Calomel und das Zinn in Zinnchlorür umzuwandeln. Die eben erwähnte Zusammensetzung muss daher durch die Formel $Sn\ Cl_2 + Hg_2\ Cl_2$ ausgedrückt werden, welche ein Aequivalent Zinnchlorür und ein Aequivalent Quecksilberchlorür darstellt.

Obwohl die Verbindung aus Zinnchlorür und Quecksilberchlorür, zu gleichen Aequivalenten verbunden, besteht, so zersetzt sie sich doch im Wasser nicht gänzlich in metallisches Quecksilber und Zinnchlorid. Eine kleine Menge Quecksilberchlorür entgeht der Reduction und bewirkt, dass selbst nach einem Sieden von einigen Augenblicken die Flüssigkeit noch etwas weniges Zinnchlorür enthält. Dieser Umstand nöthigt, bei der Analyse des Salzes, eine gewisse Menge Zinnchlorür zuzusetzen, damit es im Ueberschusse vorhanden sei.

Das beste Verfahren, das Zinn-Quecksilberchlorür zu erhalten, besteht darin, dass man Zinnamalgam vorzugsweise auf Calomel wirken lässt. Wenn letzteres rein ist, so erzeugt sich kein einziger Tropfen Zinnchlorür. Die Zinnbutter erzeugt sich allein. Die Reaction ist sehr rein und bestimmt und erfolgt gegen 250° mit grosser Stärke.

Man nimmt 24 Theile Calomel und 3 Theile Zinn, die mit einem Theile Quecksilber amalgamirt sind. Diese Mengen entsprechen nicht ganz zwei Aequivalenten Calomel auf ein Aequivalent Zinn. Die beiden Körper werden gepulvert und das Gemenge in eine gläserne Retorte gebracht, die zum wenigsten viermal so viel fasst, als das Volumen der angewandten Substanz beträgt, wegen des Aufblähens, das im Augenblicke der Reaction erfolgt. Man bringt die Retorte auf den

Rost eines Ofens, erhitzt sie mit einigen Kohlen, und bald tritt die Reaction ein. Es erfolgt ein Brausen, welches sehr kurze Zeit dauert und dessen Aufhören anzeigt, dass die Operation zu Ende ist. Die Retorte wird nach dem Erkalten zerbrochen. Man findet sie mit einer grauen, oft schwammigen Substanz angefüllt, unter der sich das Quecksilber befindet, das sich während der Reaction abgeschieden hat.

Die graue, rohe Substanz wird gepulvert und in einen kleinen Kolben mit plattem Boden gebracht, dessen Oeffnung man unvollkommen verstopft und die man in einem Metallbade bei einer Temperatur erhitzt, welche den Siedepunct des Quecksilbers nicht übersteigen darf. Es entwickelt sich Zinnchlorid, welches sich in die Luft verbreitet, Zinnquecksilberchlorür sublimirt sich, und es bleibt in dem Kolben wasserfreies Zinnchlorür zurück, unter welchem sich Quecksilber in grösserer oder geringerer Menge befindet.

Wenn sich die weissen Dämpfe nicht mehr in beträchtlicher Menge entwickeln, so hört man mit der Operation auf. Der Kolben wird nach dem Erkalten ungefähr einen Zoll über seinem Boden, ohne erschüttert zu werden, durchgeschnitten, und man findet seinen obern Theil mit weissen dendritischen Krystallen von Zinnquecksilberchlorür belegt, die man mit einer Feder abnimmt und in einer verschlossenen Flasche aufbewahrt, denn sie ziehen ziemlich schnell Feuchtigkeit aus der Luft an und werden schwarz.

### *Wirkung des Arseniks auf das Calomel und das Aetzsublimat.*

Wenn man Arsenik auf Aetzsublimat wirken lässt, so bildet sich, ausser dem aufgesammelten Arsenik-Chlorid eine braune, gelbliche, zuweilen violette Substanz, welche sich an den obern Theil der Retorte in Gestalt eines dünnen Ueberzuges anlegt. Diese Substanz, deren Bildung unter diesen Umständen nirgends angegeben wird, hat dieselbe Zusammensetzung wie die Substanz, welche sich sublimirt, wenn man ein Gemenge von Arsenik und Calomel zusammen erwärmt, das Berzelius, ohne jedoch eine Analyse damit angestellt zu haben, als eine Verbindung von Quecksilberchlorür mit einem Arsenikchlorür von geringerem Chlorgehalte als das Arsenikchlo-

für betrachtet. Berzelius gründet seine Meinung darauf, dass die Substanz beim Uebergiessen von Wasser sich in Chlorwasserstoffsäure und arsenige Säure umwandelt, welche sich auflösen, und in Quecksilber und Arsenik, welche sich absetzen. So könnte sich in der That eine Substanz verhalten, die aus 1 Aequivalent Calomel auf $2\frac{1}{2}$ Aequivalente oder 5 Atome eines dem Realgar entsprechenden Arsenikchlorürs besteht. Man würde $Hg_2 Cl_2 + 5 (As Cl_2)$ erhalten, das, wenn es auf 12 Atome Wasser $H_{12} O_6$ reagirt, $Hg_2$, $As_5$, $Cl_{12}$, $H_{12}$ und $A_5 O_6$ geben würde. Aber die Substanz enthält nicht genug Chlor, um diese Annahme zu rechtfertigen, sie enthält nur das, was nöthig ist, um das Quecksilber in Calomel umzuwandeln. Es ist Calomel + Arsenik.

Ein besseres Verfahren zur Bereitung dieser Substanz besteht darin, dass man die beiden Bestandtheile zusammen erwärmt. Man zerreibt sehr fein 3 Theile Calomel und einen Theil Arsenik. Man bringt das Gemenge in einen kleinen Kolben mit plattem Boden, setzt diesen in ein Sandbad und erhitzt ihn, bis die Substanz grösstentheils sich sublimirt hat. Man findet auf dem Boden des Kolbens die Substanz, welche sich nicht verflüchtigt hat, in Gestalt einer harten Masse von röthlich-gelber Farbe, welche unten und im Innern Quecksilberkügelchen zeigt.

In der Wölbung des Kolbens haftet eine feste, harte, bald gelbe, bald röthlich-gelbe Substanz, auf der sich kleine, undurchsichtige, fahlgelbe Krystalle mit grauen Flecken befinden, oder grössere von Hyacinthfarbe, die bald kurz und abgerundet, bald langgezogen und mit krystallinischen Auswüchsen bedeckt sind, deren Gestalt das vollständige Tetraëder oder das an den Ecken abgestumpfte Tetraëder ist.

Die feste Substanz von veränderlicher Farbe ist in ihrer Zusammensetzung nicht constant.

Die aus Krystallen von Hyacinthfarbe bestehende Substanz scheint aus 1 Aequivalent Calomel auf $\frac{1}{2}$ Aequivalent oder 1 Atom Arsenik zusammengesetzt zu sein. Aber sie enthält oft entweder einen kleinen Ueberschuss von Arsenik, oder einen kleinen Ueberschuss von Calomel.

Die aus kleinen dendritischen fahlgelben Krystallen bestehende Substanz hat eine constantere Zusammensetzung. Man

findet sie aus 1 Aequivalent Calomel und 1 Aequivalent oder 2 Atomen Arsenik gebildet. Es war mir unmöglich, die zu seiner Bildung günstigsten Umstände zu bestimmen. Zuweilen erzeugt sie sich in Gegenwart eines Ueberschusses von Calomel, dessen ungeachtet glaubte ich bemerkt zu haben, dass sie sich leichter bildet, wenn das Arsenik im Ueberschusse vorhanden ist.

Ich fand keinen angemessneren Namen, um diese beiden letzteren Substanzen zu bezeichnen, als unterarsenige Quecksilberchlorür für die erstere und arseniges Quecksilberchlorür für die zweite.

Alle beide kommen darin überein, dass sie sich durch Wasser und Wärme zersetzen lassen. Werden sie mit Wasser behandelt, vornehmlich bei der Temperatur des Siedens, so zersetzen sie sich völlig in Quecksilber, Arsenik, arsenige Säure und Chlorwasserstoffsäure. Werden sie der Wirkung der Wärme ausgesetzt, so verflüchtigt sich ein Theil, ohne eine Veränderung zu erleiden, der andere wird zerstört, indem er Quecksilber, Arsenik und Arsenikchlorür giebt.

Das arsenige Quecksilberchlorür ist sehr empfindlich gegen das Licht. Diese Wirkung tritt merklich hervor, wenn es sich in gepulvertem Zustande befindet. Das gelbe Pulver, der Wirkung der Lichtstrahlen ausgesetzt, nimmt in sehr wenigen Augenblicken eine grünliche Farbe an, und indem es nach und nach die dunkleren Farben durchläuft, wird es ganz schwarz. Dieser Farbenwechsel geht nur an den äusseren Theilchen vor, die anderen behalten ihre natürliche Farbe.

Die Luft nebst dem darin enthaltenen Wasserdampfe haben keinen Einfluss auf die Erzeugung der Erscheinung. Die Substanz, im trocknen luftleeren Raume dem Lichte ausgesetzt, ward ganz so schnell braun wie in der atmosphärischen Luft. In beiden Fällen erfolgt der Wechsel der Nuancen schneller an dem directen Sonnenlichte als an dem zerstreuten Lichte.

Das unterarsenige Quecksilberchlorür ist weit weniger empfindlich. Sein Pulver, welches röthlich-gelb ist, fängt nur nach Verlauf einer gewissen Zeit an seine Farbe zu verändern.

Das relative Verhältniss der in dem arsenigen Quecksilber-

lorür unterarsenigen Quecksilberchlorür enthaltenen Elemente urde auf folgende Weise bestimmt.

Um das Quecksilber und Arsenik zu erhalten, behandelt an ein bekanntes Gewicht der Substanz mit verdünntem Königswasser. Das Arsenik löst sich auf, der grössere Theil s Quecksilbers bleibt als Calomel in Gestalt eines weissen ulvers zurück. Man lässt das Ganze ruhen, decantirt es, und handelt nachher den Rückstand mit reinem Königswasser, s denselben in der Wärme schnell auflöst. Man vermischt e beiden Flüssigkeiten, übersättigt sie mit Ammoniak und lt sie nachher durch einen Ueberschuss von Schwefelwasserff-Ammoniak. Es bildet sich Schwefel-Quecksilber, welches derfällt, und Schwefel-Arsenik, welches sich in dem Ueberhusse des angewendeten Schwefelwasserstoff-Ammoniaks auflöst. s Ganze wird auf heisser Asche digerirt, um die Auflösung des hwefel-Arseniks vollständig zu machen, und dann filtrirt. Man ischt zuerst das Filter mit Wasser, das ein wenig Schwefelsserstoff-Ammoniak enthält, nachher mit reinem, etwas amokalischem Wasser. Das Gewicht des Schwefel-Quecksilbers gt die Menge des Quecksilbers an.

Um das Arsenik zu bestimmen, sättigt man die filtrirte issigkeit mit Essigsäure. Es fällt Schwefel-Arsenik nieder, lches man auf ein doppeltes tarirtes Filter bringt. Letzte s wird nach dem Waschen und Trocknen gewogen. Wenn an wüsste, auf welcher Schwefelungsstufe das Arsenik sich rin befindet, so würde sein Gewicht durch das des Schwelarseniks bestimmt werden können. Aber der Niederhlag, welchen man erhält, kann reines Arseniksulfid, ein emenge von arsenigem Sulfid und Arseniksulfid und aussrdem Schwefel im freiem Zustande enthalten. Man muss her das Schwefelarsenik analysiren, bestimmen, wie viel Schwefel enthält, und das Fehlende als Arsenik betrachn. Man nimmt aus dem Filter ein bekanntes Gewicht hwefel-Arsenik, behandelt es mit Königswasser, indem man rge trägt, die Wirkung einige Zeit in der Wärme fortzuzen. Ein Theil Schwefel bleibt unangegriffen zurück, der dere löst sich auf, so wie das ganze Arsenik. Man schei-t den Schwefel ab, verdünnt die Flüssigkeit mit Wasser und lt sie vermittelst Chlorbariums. Der in dem schwefelsauren

Baryt enthaltene Schwefel nebst dem nicht angegriffenen Schwefel stellen genau die Menge des Schwefels dar, welcher in dem der Untersuchung unterworfenen Sulfur vorhanden war. Das übrige stellt das Arsenik dar. Man berechnet daraus das in der ganzen Menge enthaltene Arsenik. Wenn man das Quecksilber allein bestimmen will, so behandelt man die Substanz unmittelbar mit concentrirtem Königswasser.

Das Chlor ist sehr leicht zu bestimmen. Eine gewisse Menge Substanz lässt man in Wasser mit einem Ueberschuss von reinem kohlensauren Natron sieden. Man säuert die Flüssigkeit mit Essigsäure an, fällt sie durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak, bringt sie zum Sieden, um das überschüssige Schwefelwasserstoffgas zu vertreiben, und giesst das Ganze auf ein zuvor mit Chlorwasserstoffsäure und nachher mit reinem Wasser gewaschenes Filter. Endlich behandelt man die filtrirte Flüssigkeit mit salpetersaurem Silberoxyd.

2,685 Substanz in kleinen fahlgelben dendritischen Krystallen gaben:

Schwefel-Quecksilber 1,995 oder 1,7214, d. h. 64,11 Procent Quecksilber.

Schwefel-Arsenik 1,412, wovon 1,180, mit Königswasser behandelt, 0,318 Schwefel zurückliessen und 2,535 schwefelsauren Baryt gaben, der 0,334 Schwefel enthielt.

0,318 freier Schwefel + 0,334 Schwefel in dem schwefelsauren Baryt = 0,652.

Wenn man von 1,180 Schwefelarsenik 0,652 Schwefel abzieht, so bleibt 0,528 für das Arsenik übrig. Durch Berechnung findet man, dass das in dem ganzen Schwefelarsenik enthaltene Arsenik 0,631, d. h. 23,50 Procent beträgt.

2,535 Grammen derselben Substanz gaben Chlorsilber 1,212 = 0,299 oder 11,76 Procent Chlor.

Bei zwei andern Versuchen wurden folgende Resultate erhalten:

Auf 3,200 Substanz Schwefelquecksilber 2,418 = 2,086 oder 65,18 Quecksilber.

Auf 2,830 Substanz Chlorsilber 1,365 = 0,3367 Chlor = 11,89 Procent. Das unmittelbar durch Subtraction bestimmte Arsenik betrug 22,93.

Diese verschiedenen Resultate stimmen mit folgender Zusammensetzung überein:

| | | | | Berechn. | Gefunden | Gefunden |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Quecksilber | 2 At. | 2531,65 | oder | 64,67 | 64,11 | 65,18 |
| Chlor | 2 - | 442,65 | - | 11,32 | 11,76 | 11,89 |
| Arsenik | 2 - | 940,08 | - | 24,01 | 23,50 | 22,93 |
| | | 3914,38 | | 100,00 | 99,37 | 100,00 |

Diess beträgt 1 Aequivalent Arsenik und 1 Aequivalent Quecksilberchlorür. Das Verhältniss des Arseniks ist von der Art, dass die Substanz auch als Quecksilberchlorid betrachtet werden kann, in welchem 2 Atome Chlor durch 2 Atome Arsenik ersetzt werden.

Die aus Krystallen von Hyacinthfarbe bestehende Substanz gab mir keine so befriedigenden Resultate bei der Analyse. Auf eine Menge Chlor, welche zwischen 12 und 14 Procent wechselte, erhielt ich oft 68, 70, 71, 73 und selbst 75 Quecksilber. Das Uebrige war Arsenik.

Diese Zahlen zeigen, dass gewiss eine zweite Verbindung von Calomel und Arsenik besteht, welche um die Hälfte weniger Arsenik als die erstere enthält, aber schwer von constanter Zusammensetzung zu erhalten ist. Eine Substanz, welche 1 Aequivalent Calomel auf ein halbes Aequivalent oder 1 Atom Arsenik enthielte, würde auf 100 Theile geben

| | |
|---|---|
| Quecksilber | 73,50 |
| Chlor | 12,85 |
| Arsenik | 13,65 |

*Wirkung des Antimons auf Aetzsublimat.*

Wenn man in einer mit ihrem Zubehör versehenen Retorte ein Gemenge von 1 Theil käuflichen Antimon und 3 Theilen Aetzsublimat erwärmt, so sind die ersten Portionen Antimonbutter, welche bei der Destillation übergehen, rothbraun gefärbt. Der Vorstoss bedeckt sich mit einem Ueberzuge von derselben Substanz, welche die ersten Producte verunreinigt. Bald geht die Antimonbutter farblos und vollkommen rein über. Nach Beendigung der Operation findet man in der Retorte auf dem wieder abgeschiedenen Quecksilber eine schwärzliche Substanz. Wenn man sie in einem kleinen Ballon erwärmt, so entwickelt sie Quecksilber, ein wenig Antimonbutter, und gegen das Ende

der Operation giebt sie röthlich-gelbe Dämpfe, welche sich in Gestalt einer Substanz von derselben Farbe verdichten, die man sehr leicht für arseniges Quecksilberchlorür erkennt. Sie hat das Aussehen und alle chemischen Charaktere desselben. Mit Wasser bei der Temperatur des Siedens behandelt, giebt sie eine Flüssigkeit, welche Chlorwasserstoffsäure und arsenige Säure enthält, und giebt einen schwarzen Rückstand, welcher, auf eine glühende Kohle gebracht, sich unter Entwickelung eines starken Knoblauchgeruches verflüchtigt.

Wenn man die erhaltene Antimonbutter einige Zeit in Fluss erhätt, setzt sich die ganze braune Substanz, die sie färbte, ab und kann leicht abgeschieden werden. Sie enthält metallisches Quecksilber, aber auch die Veıbindung von Quecksilberchlorür und Arsenik.

Die Antimonbutter kann durch Decantiren rein erhalten werden, es ist aber besser, sie zum zweiten Male zu destilliren. Das wenige arsenige Quecksilberchlorür, welches sie enthalten könnte, hängt sich an den Hals der Retorte an. Sie ist alsdann ganz frei von Arsenik. Das Antimon, welches man daraus erhält, giebt ganz geruchlose Dämpfe.

Diese Versuche zeigen, was bereits bekannt war, dass man mit Antimon, welches Arsenik enthält, vollkommen reine Antimonbutter erhalten kann. Aber sie zeigen auch ausserdem, was aus dem Arsenik wird. Aus ihnen ergiebt sich, dass Arsenik, in Verbindung mit Calomel, grossentheils in dem Destillirapparate zurückbleibt, und dass das, was von dieser Verbindung mit fortgerissen werden kann, sich leicht blos durch ruhiges Stehenlassen oder durch eine neue Destillation von der Antimonbutter abscheiden lässt.

Ich muss als etwas sehr Wichtiges bemerken, dass die Leichtigkeit, mit der reine Antimonbutter aus arsenikhaltigem Antimon bereitet werden kann, nur in dem Falle stattfindet, wenn man die in den chemischen Schriften angegebene Menge von Antimon und Aetzsublimat anwendet. Diese Menge ist 1 Theil Antimon und 3 Theile Aetzsublimat. Sie entspricht 1 Atom Antimon auf etwas weniger als 1½ Atom Quecksilberchlorid. Es ist folglich ein Ueberschuss von Antimon vorhanden. Wäre das Aetzsublimat im Ueberschusse, so würden

gleich vom Anfange der Operation an die Producte weiss übergehen, sie würden aber Arsenikchlorid enthalten.

Wenn man arsenikfreies Antimon auf Quecksilberchlorid wirken lässt, so sind die ersten Portionen nicht rothbraun gefärbt. Sie haben blos eine etwas graue Farbe, welche von einer kleinen Menge sehr zertheiltem Quecksilber herrührt, das sie mit sich fortreissen.

*Wirkung des Schwefels auf das Aetzsublimat.*

Wenn man Chlorschwefel dadurch zu bereiten sucht, dass man 100 Theile des Aetzsublimates mit 11¾ Theilen Schwefel zusammen erwärmt, so entwickelt sich nur eine sehr geringe Menge Unterschwefelchlorid, und es bildet sich eine Substanz, welche in hellgelben, in ihrer Form sehr regelmässigen Nadeln sich sublimirt.

Diese Substanz kann in ihrer Zusammensetzung durch Quecksilberchlorid und Schwefel oder durch Chlorschwefel und Calomel dargestellt werden. Ohne mich darüber auszulassen, welche von den beiden Ansichten die wahrscheinlichste ist, will ich die zweite annehmen, weil sie mir gestattet, die neue Substanz in die Classe der Chlorsalze zu bringen, und da sie als Unterschwefelchlorid, verbunden mit Quecksilberchlorür, betrachtet werden kann, so will ich sie mit dem Namen unterschwefliges Quecksilberchlorür (*Chlor-hyposulfite mercureux*) bezeichnen.

Das unterschweflige Quecksilberchlorür ist gelblich-weiss. Seine Krystalle haben ganz dieselbe Gestalt, wie die des Aetzsublimats. Es sind rechtwinklige gerade Prismen, die oft modificirt an den grossen Kanten der Basen und so in rhomboïdalische Prismen umgewandelt sind. Der Wirkung der Wärme ausgesetzt, schmilzt es zu einer braunen Flüssigkeit, welche sieden und sich völlig verflüchtigen kann, ohne zersetzt zu werden.

Es wird sogleich durch Wasser zersetzt, welche dasselbe in Quecksilberchlorid und in Schwefel umwandelt, welcher als körniges Pulver gefällt wird. Diese leichte Zersetzung, welche es durch das Wasser erleidet, macht die Analyse desselben sehr leicht: denn es reicht hin, ein bekanntes Gewicht davon in Wasser einige Zeit sieden zu lassen und die Menge des

angesetzten Schwefels zu bestimmen. Zieht man von der angewendeten Menge Substanz den gefundenen Schwefel ab, so stellt der Rest das Sublimat dar. Da ich aber gegen dieses Verfahren einiges einzuwenden hatte, so bestimmte ich die relative Menge jedes der Bestandtheile. Ich bestimmte das Quecksilber im metallischen Zustande, den Schwefel im freien Zustande oder als schwefelsauren Baryt und das Chlor als Chlorsilber.

Ich liess ein bekanntes Gewicht der Substanz in Dampfform auf rothglühende Eisenfeile streichen. Das Quecksilber condensirte sich in dem äussersten Theile der Röhre. Die Operation gab 69 Procent desselben. Ein andrer Versuch, wo das Quecksilber als Schwefelquecksilber bestimmt wurde, gab dasselbe Resultat.

Um den Schwefel zu bestimmen, wurden 2 Grammen von der Substanz mit reinem Natron und Salpeter bis zum Rothglühen erhitzt. Das Product der Operation wurde in Wasser aufgelöst, die Flüssigkeit mit Salpetersäure übersättigt und durch schwefelsauren Baryt gefällt, gab 0,32 Grammen schwefelsauren Baryt = 0113 Gr. oder 5,65 Procent Schwefel.

Ich löste nachher 10 Grammen Salz in Wasser auf, wendete einige Augenblicke Wärme an, sammelte nachher den Schwefel auf einem doppelten tarirten Filter. Seine Menge belief sich auf 0,57 Gr. Diese Zahl stimmt mit dem vorigen Resultate überein und entspricht 5,70 Procent.

Um endlich das Chlor zu bestimmen, wurde 1 Gramme von der Substanz in Wasser aufgelöst. Die filtrirte und mit dem Waschwasser vereinigte Flüssigkeit wurde durch einen Strom Schwefelwasserstoff vom Quecksilber befreit, und nachdem sie erwärmt worden war, um den Ueberschuss der Schwefelwasserstoffsäure zu vertreiben, wurde sie durch salpetersaures Silberoxyd gefällt. Ich erhielt Chlorsilber 1 Gramme = 0,2467 oder 24,67 Procent Chlor.

Daher enthalten 100 Theile des analysirten Salzes:

| | |
|---|---|
| Quecksilber | 69,00 |
| Chlor | 24,67 |
| Schwefel | 5,65 |
| | 99,32 |

Die vorher angegebenen Mengen stellen dar:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Quecksilber | 2 Atome = | 2531,65 | oder 69,90 |
| Chlor | 4 Atome = | 885,30 | - 24,55 |
| Schwefel | 1 Atom = | 201,16 | - 5,55 |
| | | 3618,11 | 100,00. |

Diese Zusammensetzung wird durch den Umstand bestätigt, dass sich das Salz durch Wasser ganz in Schwefel und Quecksilberchlorid umwandelt; diess ist 1 Aequivalent Quecksilberchlorid + 1 Aequivalent Schwefel, oder, wenn man will, 1 Aequivalent Quecksilberchlorür + 1 Aequivalent Unterschwefelchlorid. Die Formel ist 2 $(Hg\ Cl_2)$ + S oder 2 $(Hg\ Cl)$ + $SCl_2$.

Um das unterschweflige Quecksilberchlorür leicht zu erhalten, muss man auf folgende Weise verfahren:

Man mengt genau auf einem Reibsteine 94 Theile Aetzsublimat und 6 Theile Schwefel. Man bringt das Ganze in eine Porcellanschale, die man mit einem Trichter bedeckt und die man über einem sehr mässigen Feuer erwärmt. Bald erhebt sich von allen Puncten der Oberfläche eine Efflorescenz, die eine dicke Schicht bildet. Von Zeit zu Zeit nimmt man die Schale vom Feuer weg, um die gebildeten Krystalle abzunehmen, und fährt mit dem Erwärmen fort, um sie von Neuem zu erzeugen.

Es lässt sich direct bilden, wenn man eine beträchtliche Menge von Calomel mit Chlorchwefel zu einem dünnen Teige anrührt. Nach vierundzwanzigstündigem Zusammensein in einem verschlossenen Gefässe giebt man eine gelinde Wärme. Der Ueberschuss an Chlorschwefel entweicht, die Substanz schmilzt, wird roth und sublimirt.

Die Wirkung des Schwefels auf das Aetzsublimat und die des Chlorschwefels auf das Calomel sind nicht die einzigen Umstände, unter denen sich das unterschweflige Quecksilberchlorür bildet. Es ist auch eins der Producte der Reaction des Arseniksulfides auf das Quecksilberchlorid.

Die verschiedenen Reactionen, durch welche diese Zusammensetzung entsteht, werfen kein Licht auf ihre Constitution. Denn wenn ihre Bildung vermittelst Schwefels und Aetzsublimates glauben lässt, dass sie sich durch blosse und directe Vereinigung dieser beiden Substanzen bilde, so findet man

andrerseits einen Bewegsgrund von gleichem Werthe, um sie als Chlorsalz zu betrachten, weil man sie auch durch directe Verbindung des Unterschwefelchlorides mit dem Quecksilberchlorür darstellen kann.

Aus den im Vorhergehenden angeführten Versuchen glaube ich folgende Schlüsse ziehen zu können:

1) Bei der Wirkung des Zinnes auf das Aetzsublimat entsteht nicht allein Zinnchlorid, es bildet sich ausserdem eine graue glasige Substanz, welche in der Retorte bleibt, wenn man die Operation vornimmt.

2) Diese graue Substanz bildet sich allein bei der Wirkung des Zinns auf das Quecksilberchlorür. Der Wirkung der Wärme unterworfen, entwickelt sie ein weisses Product, welches sich durch Verbindung von Zinnchlorür mit Quecksilberchlorür in bestimmten Verhältnissen bildet.

3) Diese letztere Verbindung ist ein wirkliches Chlorsalz. Sie ist merkwürdig durch die Art, wie sie sich im Wasser zersetzt, durch die dendritischen Krystalle, die sie erzeugt, und durch die theilweise Zersetzung, welche sie durch die Wärme erleidet.

4) Das wasserfreie Zinnchlorür kann vollkommen rein erhalten werden, wenn man die Zusammensetzung, welche die älteren Chemiker mit dem Namen Zinnbutter bezeichneten, einer mehrmaligen Destillation unterwirft.

5) Bei der Bereitung des Arsenikchlorides durch Arsenik und Aetzsublimat, ist die gelbröthliche Substanz, welche sich an den Hals der Retorte anlegt, eine Verbindung von Calomel und Arsenik.

6) Diese Substanz erzeugt sich fast allein, wenn man statt des Aetzsublimates Quecksilberchlorür anwendet. Sie zeigt sich in zwei Zuständen, in kleinen dendritischen Krystallen, in welchem Falle sie aus 1 Aequivalent Quecksilberchlorür und 1 Aequivalent Arsenik besteht, in grösseren Krystallen von dunkelrother Farbe, wo sie aus 1 Aequivalent Quecksilberchlorür auf ein halbes Aequivalent oder 1 Atom Arsenik zu bestehen scheint.

7) Wenn das arsenikhaltige Antimon mit Aetzsublimat erhitzt wird, so kann es reine Antimonbutter erzeugen, vorausgesetzt, dass man einen Ueberschuss von Metall anwendet,

weil das darin enthaltene Arsenik mit Calomel eine nicht so flüchtige, leicht von der Antimonbutter zu trennende Verbindung bildet.

8) Wenn man Schwefel mit Aetzsublimat erhitzt, so erzeugen sich nur Spuren von Unterschwefelchlorid. Es entsteht eine aus Nadeln bestehende weissgelbliche Substanz und sublimirt sich.

9) Diese Substanz hat eine solche Zusammensetzung, dass man sie als eine Verbindung von Unterschwefelchlorid mit Quecksilberchlorür betrachten kann.

---

## LV.

## *Ueber den Farbstoff des Campecheholzes in festem und löslichem Zustande.*

Von

GOLFIER-BESSEYRE.

(*Annales de Chim. et de Phys. März 1839. S. 272.*)

Chevreul hat das Campecheholz analysirt. Er fand zwei Farbestoffe, den einen nannte er Hämatin, den andern bezeichnete er als eine eigenthümliche, mit dem erstern innig verbundene Substanz. Diese beiden Substanzen sind in dem wässerigen Auszuge des Holzes vorherrschend, aber sie befinden sich darin mit stickstoffhaltiger Substanz, flüchtigem Oele, Essigsäure, Chlorkalium, essigsaurem Kali, essigsaurem Kalk, schwefelsaurem Kalk, Thonerde, Eisenoxyd und Manganoxyd verbunden.

Chevreul schliesst mit folgenden Worten: „Es entsteht die Frage, ob die eigenthümliche Substanz mit dem Hämatin als wenig lösliche Substanz verbunden, oder ob sie von Natur löslich ist, und nur niederfällt, indem sie sich an der Luft verändert. Diese Fragen sind zu lösen“ (*Leçons de Chimie appliquée à la Teinture 30. leçon*).

Bei meinen Arbeiten, um den Farbestoff des Campecheholzes auszuziehen, bemerkte ich, dass, wenn nur ein wenig von irgend einem unlöslichen Oxyde in dem Abdampfkessel oder in den Gefässen vorhanden ist, worein man selbst nicht

sehr concentrirte Auflösungen zu giessen pflegt, sich fast zu-
gleich ein sehr feiner Niederschlag bildet, welcher sehr oft
selbst durch Papierfilter geht, welcher sich aber ziemlich ge-
schwind auf dem Boden des Gefässes absetzt. Ich halte die-
sen Niederschlag für analog mit den Carminlacken, nur ist hier
Farbstoff in Ueberschuss, und diese Verbindung ist weit weniger
stabil; denn ich habe mich überzeugt, dass das über diesem
Niederschlag stehende Wasser zuweilen nur einige Hundert-
theile des Farbstoffes zurückhalten kann, und wenn man ab-
dampft, ohne diesen Zufall zu beachten, so tritt ein gewisser
Grad von Concentration ein, wobei der ganze Niederschlag,
ob er gleich in gewissen Fällen zu einer grossen, sehr festen
Masse vereinigt ist, sich wieder in Wasser auflöst, und sich
in der Kälte nicht mehr davon abscheidet. Mag nun der
oben erwähnte Zufall stattgefunden haben oder nicht, so setzt
diese Auflösung, in einem etwas concentrirten Zustande sich
selbst überlassen, beim Erkalten den Farbstoff ab, anfangs in
Gestalt kleiner Körner, nachher erhält, je nachdem der Absatz
beträchtlicher wird, seine Oberfläche Unebenheiten, welche an
die Krystallisation des kohlensauren Natrons erinnern (dieses
Ansehen kommt vornehmlich bei dem Farbstoff des Gelbholzes
vor), deren Form aber zu bestimmen unmöglich ist, obgleich
sie regelmässig ist, und die Oberfläche der Flüssigkeit bedeckt
sich mit kreisförmigen oder scheibenförmigen oder selbst halbku-
gelförmigen Haufen derselben Körner.

Mehrere Ursachen treffen zusammen, um diesen Nieder-
schlag des Farbstoffes zu erzeugen: 1) Seine Löslichkeit,
welche sehr unregelmässig ist; 2) der Einfluss der Salze, der
Oxyde und andrer Substanzen, welche ihn im wässerigen Aus-
zuge begleiten; 3) vielleicht die verbundene Wirkung der Luft
und der Wärme, oder jedes von diesen beiden Agentien be-
sonders.

Ich sagte, dass seine Löslichkeit sehr unregelmässig ist,
denn wenn man mit der grössten Sorgfalt abdampft, um die
Flüssigkeit vor jedem Zusammentreffen mit Körpern zu bewah-
ren, die sich mit dem Farbstoff verbinden können, so treten
gewisse Concentrationsgrade ein, wobei, ohne allen Wechsel
der Temperatur, eine freiwillige Abscheidung in den Abdampf-
gefässen erfolgt. Diese Abscheidung erfolgt in Gestalt von

…mpchen, welche grösser werden, und zuweilen eine be…trächtliche Masse bilden, welche unlöslich bleibt, bis dass ein …rer Concentrationsgrad der Flüssigkeit ihre Löslichkeit be…rkt, dergestalt, dass das Ganze nur noch eine gleichartige …l im Wasser ganz lösliche Substanz bildet.

Es ist diess so, als wenn sich lösliche Hydrate, so wie …lösliche bildeten, und als ob bei weiterem Abdampfen … unlöslichen Hydrate ihre Löslichkeit wieder annähmen. Es … noch zu bemerken, dass bei dem höchsten Grade der Con…tration die Temperatur nicht über 102° C. steigt. Es giebt …ch eine andere Art, dasselbe Resultat zu beweisen; wenn …n nämlich einen Theil fester Substanz in so wenig Wasser … möglich auflöst, aber so, dass das Ganze sich auflöst, und …n die Menge Wasser auf einmal zusetzt, womit das Farbe…l verdünnt werden soll, so erfolgt ein Niederschlag, wel…er sich nur bei längerer Anwendung von Wärme wieder …flöst, und man wird vielleicht in die Nothwendigkeit ver…zt, wenige Theile, die sich durchaus nicht auflösen, abzu…hmen.

Bei einer gewissen Concentration der Flüssigkeit darf man, …alog der Wirkung der in der Färberei angewandten Beizen, …nehmen, dass die fremdartigen Substanzen, welche darin den …rbstoff begleiten, auf ihn einen gewissen Einfluss ausüben …ssen, um einen Niederschlag zu bewirken; denn sie bilden …it demselben eine lackartige Verbindung.

Was die Wirkung der Wärme und der Luft betrifft, so …issen alle Färber wohl, dass, wenn ein Bad an der Luft …er am Feuer matt geworden ist, sie in die Nothwendigkeit …rsetzt sind, es abzuschäumen; um daraus eine gewisse Menge …n dem zu entfernen, was die einen alsdann harzige Substanz …d die andern Theer nennen. Auch in diesem Falle glaube …h, dass eine Wirkung stattgefunden hat, welche ich zwar … diesem Augenblicke nicht zu bestimmen wage, die aber …ch Farbstoff gefällt hat, ohne seine Natur zu verändern, wie …an allgemein annimmt; denn wenn man diese unlösliche Sub…anz in gewisse Concentrationszustände versetzt, so erhält sie …icht alle ihre färbenden Eigenschaften, so wie ihre Löslich…eit wieder.

Wenn man daher direct, vermittelst des im festen Zu-

stande bereiteten Farbstoffes des Campecheholzes ein ganz reines Färbebad, das man nicht nöthig hat zu reinigen, zu erhalten sucht, so muss man ihn erst in der Wärme in so wenig Wasser als möglich auflösen, und die ganze, zur Verdünnung des Bades erforderliche Menge Wasser nur in kleinen Mengen auf einmal und vorzugsweise warmes Wasser zusetzen.

Der Hauptinhalt dieser Bemerkungen lässt mich glauben, dass die eigenthümliche Substanz, die nach Chevreul in inniger Verbindung mit dem Hämatin steht, sehr wenig modificirtes Hämatin ist, weil es so leicht ist, ihm alle seine Eigenschaften zurückzugeben, selbst wenn sie sich in dem eigenthümlichen Zustande befindet, welchen die Färber mit dem Namen harzige Substanz oder Theer bezeichnen, und ich glaube, dass bei meinen Producten das Hämatin sich immer im Zustande von löslichem Hydrate befinde.

Diese Meinung wird noch dadurch bestätigt, dass man den ganzen wässerigen Auszug sehr leicht in den Zustand der harzigen Substanz übergehen lassen kann, ohne dass er ungeeignet zur Färberei würde, nur dass man sehr schwierig krystallisirtes Hämatin daraus erhalten kann.

Ich habe specieller von dem Farbstoff des Campecheholzes gesprochen, weil ich diesen bis jetzt am besten studirt habe. Indessen will ich erwähnen, dass ich bemerkt habe, dass die rothen Hölzer im Allgemeinen Resultate geben, die den vom Campecheholze angeführten sehr ähnlich sind, während die gelben Hölzer Farbstoffe geben, welche [illegible] gut fest werden, als die rothen, sich aber bei weitem besser auflösen, so gut, dass der von Morus tinctoria z. B. sehr stark eine gewisse Menge Wasser anzieht, und dabei stehen bleibt, ohne mehr zu absorbiren. Uebrigens zeigt er keine der Veränderungen, von denen ich bei dem Campecheholze gesprochen habe.

Die Vortheile der Ausziehung der Farbstoffe der Farbehölzer besteht: 1) in der Schwierigkeit, diese Hölzer aufzulagern, wegen ihres grossen Volumens, vorzüglich, wenn sie geschnitten sind; denn der daraus erhaltene Stoff beträgt im Mittel den zehnten Theil ihres Gewichtes 0,013 ihres Volumens. Z. B. 100 Kilogramme geschnit[tenes] Campecheholz haben ein Volumen von wenigstens 600

geben 10 Kilogr. Farbstoff, dessen Umfang ungefähr 8
e beträgt; 2) darin, dass sie dem Färber hinsichtlich der
malmenge des Farbstoffes, die er von den Geweben absor-
n lassen will, eine feste Bestimmung giebt, weil die Farb-
'e immer von derselben Natur sind, und eine Menge von
bstoff von *Haematoxylon campechianum* z. B. sich mit einer
chen Menge Farbstoff, die von jedem andern Schlage des-
en Holzes herkommt, vergleichen lässt, während die Aus-
e aller Hölzer von verschiedenen Schlägen niemals dieselbe
3) in der Ersparniss; denn die Färber ziehen niemals aus
m Holze allen darin enthaltenen Farbstoff; 4) endlich darin,
die zertheilten Hölzer weit leichter an der Luft und dem
ate veränderlich sind, als die ausgezogenen Farbstoffe, die
gens gegen Luftzutritt zu schützen bei weitem leichter ist.

---

## LVI.

## ber die Unterscheidung des Arseniks vom Antimon in Vergiftungsfällen.

Von

J. MARSH.

(*Lond. and Edinb. phil. Mag. October 1839. S. 282.*)

Beim Prüfen auf Arsenik, im Falle einer Vergiftung durch
e Substanz, war es immer wünschenswerth, ein möglichst
aches Verfahren anzuwenden, um jeden Zweifel zu besei-
n. In dieser Absicht unterwarf ich im Jahre 1836 mein Verfah-
vermittelst Wasserstoffes der Prüfung der *Society of arts*. Ich
te damals die freudige Hoffnung, durch dasselbe alle Schwie-
keiten entfernt zu haben; aber eine Mittheilung von Thom-
hat das Verfahren schwieriger gemacht, als es an-
gs zu sein schien, durch die von ihm gemachte Entdeckung
r gasförmigen Verbindung von Antimon mit Wasserstoff.
ses Gas giebt bei dem von mir angewendeten Verfahren
allkrusten, welche für den Unerfahrenen grosse Aehnlich-
mit der metallischen Substanz haben, welche bei dem-
en Verfahren aus arsenikalischen Auflösungen erhalten
d. Es wird daher nothwendig, ein Mittel aufzufinden, diese

Metallkrusten von einander zu unterscheiden. Viele den erfahrnen Chemiker wohlbekannte Verfahrungsarten lassen sich zu diesem Zwecke anwenden. Unglücklicher Weise aber erfordern alle diese Verfahrungsarten eine chemische Bekanntschaft mit dem Gegenstande. So wird z. B. ein gutes Verfahren von Liebig und Mohr in ihrem Journal (Liebig's Annalen XXIII, S. 217.) angegeben, so wie eine Modification desselben von Berzelius. Alle diese Verfahrungsarten sind nicht einfach genug.

Ich freue mich, im Stande zu sein, eine sehr einfache Probe, durch welche diese Körper unterschieden werden können, vorzulegen, und die ich in allen zweifelhaften Fällen mit vollkommenem Erfolge angewendet habe. Ich bediene mich dazu blos folgendes Mittels. Nachdem das gewöhnliche Verfahren, auf Antimon oder Arsenik zu prüfen, angewendet worden ist, muss auf das Stück Glas oder Porcellan, auf welchem die Metallkrusten sich bilden sollen, ein einzelner Tropfen destillirtes Wasser gebracht werden. Das Glas oder Porcellan wird dann umgekehrt, so dass der Wassertropfen unten hängt. Das Gas, so wie es aus der Röhre strömt, wird auf die gewöhnliche Weise entzündet, und das Stück Glas oder Porcellan mit den Wassertropfen ungefähr einen Zoll über die Röhre, oder gerade über die Spitze des Flammenkegels gehalten. Das Arsenik oxydirt sich bei diesem Verfahren, während das Wasserstoffgas verbrennt; und wenn es mit dem darübergehaltenen Wassertropfen in Berührung kommt, bildet es mit ihm eine starke oder schwache Auflösung von arseniger Säure, je nach der Menge des vorhandenen Arseniks, im Falle diese Substanz in dem der Untersuchung unterworfenen Gemenge sich befindet. Wird jetzt ein kleiner Tropfen des Reagens von Hume (salpetersaures Silberoxyd-Ammoniak) auf die auf diese Weise erhaltene Auflösung gebracht, so erzeugt sich, bei Anwesenheit von Arsenik, die wohlbekannte citronengelbe Farbe, indem sich arseniksaures Silberoxyd bildet. Antimon erzeugt unter diesen Umständen, weil es unlöslich ist, keine Veränderung. War in der der Untersuchung unterworfenen Substanz viel Arsenik vorhanden, so zeigte es sich als nützlich, eine 6 Zoll lange reine Glasröhre von ¼ Zoll im Durchmesser anzuwenden. Das Innere der Röhre wird mit destillirtem Wasser

ein wenig befeuchtet, ohne dass die Hände oder Finger mit dem Wasser in Berührung kommen. Die auf diese Weise in Bereitschaft gesetzte Röhre muss vertical über die Spitze des brennenden Gasstromes gehalten werden. Dadurch wird eine starke Auflösung von der Substanz erhalten, welche sehr leicht durch Hume's Reagens oder irgend ein andres der auf Arsenik gewöhnlich angewendeten Reagentien geprüft werden kann.

---

## LVII.

## *Ueber die Trennung des Kalkes von der Magnesia und über die Goldprobe.*

Von

LOUIS THOMPSON.

*(Lond. and Edinb. phil. Mag. Oct. 1839. S. 309.)*

### *Kalk von der Magnesia zu scheiden.*

Man löse die vereinigten Erden in verdünnter Salpetersäure oder Salzsäure auf, und fälle die filtrirte Auflösung vermittelst eines Ueberschusses von kohlensaurem Natron, trockne den Niederschlag und bringe ihn in eine beschlagene Röhre von grünem Glase, welche man bis zum Dunkelrothglühen erhitzen kann. Nach eingetretener Rothglühhitze lasse man einen Strom gehörig gewaschenen Chlores einige Minuten durch die Röhre streichen. Der Kalk wird in Chlorcalcium verwandelt, die Magnesia aber bleibt unverändert. Nach Abkühlung des Ganzen bringe man die Masse aus der Röhre und koche sie eine oder zwei Minuten in Wasser, filtrire die Flüssigkeit, wasche den unlöslichen Theil (welcher Magnesia ist) mit Wasser, und fälle den Kalk aus den gemengten Flüssigkeiten durch kohlensaures Natron. Die Hitze darf Dunkelrothglühhitze nicht übersteigen, da die Masse geneigt ist, an dem die Röhre berührenden Theile zu verglasen, wodurch der Inhalt nur mit Schwierigkeit entfernt werden könnte.

### *Goldprobe.*

Man nehme 6 Gran des zu probirenden Goldes und bringe es in einen kleinen Schmelztiegel, nebst 15 Gran Silber und von

**8 bis 12 Gran Chlorsilber, je nach der muthmaasslichen Unreinheit des Goldes. Endlich setze man 50 Gran Kochsalz zu, welches fein gepulvert wurde, um das Verknistern zu verhindern. Das Ganze schmelze man 5 Minuten lang zusammen und lasse es erkalten. Dann nehme man das Metallstück heraus, schlage es in eine dünne Platte aus und unterwerfe es der Wirkung verdünnter Salpetersäure, wie bei dem gewöhnlichen Scheidungsprocesse. Dadurch wird das langweilige Verfahren des Cupellirens vermieden, indem die unedlen Metalle durch das Chlor des Chlorsilbers gänzlich entfernt werden, an deren Stelle reines Silber tritt.**

---

## Literatur.


Lehrbuch der Chemie von Otto Linné Erdmann. Dritte völlig umgearbeitete Auflage. Leipzig, 1840. Verlag von J. A. Barth. 8. 648 S. Preis 2 Rthlr. 6 Gr.

Lehrbuch der Naturwissenschaften für höhere Bürgerschulen, Gymnasien, Realgymnasien, technische Bildungsanstalten, so wie zur Selbstbelehrung. Bearbeitet von Dr. Julius Bescherer, Lehrer der Naturwissenschaft etc. Erster Band Oryktognosie. Erste und zweite Abth. Terminologie u. Physiographie. Dresden und Leipzig, in der Arnold'schen Buchhandlung 1840. 8. a. u. d. Titel: Lehrbuch der Oryktognosie etc. 345.

Erster Unterricht in der Chemie. Nach dem Französischen des Bergery frei bearbeitet von E. C. Bleibtreu. Carlsruhe, Druck und Verlag der G. Braun'schen Hofbuchhandlung 1840. 8. 227 S.

Elemente der analytischen Chemie. Von C. Winkelblech, Professor in Marburg. Zweite und dritte (letzte) Lieferung. Marburg und Leipzig, Druck und Verlag von N. G. Elwert. 1839.

*Bibliotheca dissertationum et minorum librorum. Pars secunda sive collectio dissertationum medicarum, chemicarum, physicarum etc. venduntur in commissis in libraria T. O Weigelii Lipsiae. Lipsiae ex off. Melzeri 1839. 4.*

Jahresbericht über die Fortschritte der physischen Wissenschaften von Jacob Berzelius. Im Deutschen herausgegeben von F. Wöhler. Achtzehnter Jahrgang, 2tes Heft. Organische Chemie und Geologie. Tübingen bei Laupp 1839.

Vollständiges Sach- und Namenregister zu dem 1. bis 17. Jahrgang vom Jahresbericht über die Fortschritte der physischen Wissenschaften, von Jacob Berzelius. Tübing., b. Laupp. 1839.


---

## LVIII.
## *Ueber das Antimon.*

Von

H. CAPITAINE.

*(Journ. de Pharm. Août 1839. p. 316.)*

Das Antimon schmilzt vor dem Rothglühen, es ist aber je nach dem Zustande seiner Reinheit mehr oder weniger schmelzbar. Chemisch rein, so wie man es aus dem ganz weissen und gehörig krystallisirten Brechweinstein erhält, ist es schmelzbarer als das käufliche Antimon, welches bekanntlich mit verschiedenen Metallen verunreinigt ist, und selbst als das nach dem im französischen Medicinalcodex angegebenen oder nach dem in der letzteren Zeit von Liebig vorgeschlagenen Verfahren gereinigte Antimon.

Wenn man reines Antimon vor dem Löthrohre auf einer Kohle erhitzt, so schmilzt es zu einem völlig glatten Kügelchen, welches nach dem Erkalten einen silberähnlichen Metallglanz behält. Stellt man den Versuch mit einer der 3 oben angeführten Antimonsorten an, so erhält man ein Kügelchen, welches nach dem Erkalten seinen Metallglanz nicht so vollkommen behält. Es hat immer ein etwas mattes Aussehen. Bei dem käuflichen Antimon wird das Kügelchen ganz schwarz.

Ich will hierbei bemerken, dass der körnige Zustand und das Krystallisiren in kleinen Tropfen, welches in mehreren chemischen Schriften als ein Zeichen der Reinheit des Antimons betrachtet wird, nur einen Charakter von geringer Bedeutung ausmachen. Denn man kann beiderlei Aussehen dem Antimon geben, ohne es einer Reinigung unterworfen zu haben. Man braucht es blos zu schmelzen und es schnell oder langsam erkalten zu lassen. Wenn das Erkalten sehr schnell vor sich geht, so erhält man Antimon mit körnigem Gefüge. Erfolgt das Erkalten nicht so schnell, so krystallisirt das Antimon blätterig. Wenn reines Antimon sich gewöhnlich mit einem körnigen Gefüge oder kleinblätterig zeigt, so hängt diess einzig und allein davon ab, dass man immer mit nicht sehr beträchtlichen Mengen arbeitet. Das Metall erkaltet allzuschnell, um ein grossblätteriges Gefüge annehmen zu können, welches das käufliche Antimon zeigt.

Das völlig arsenikfreie Antimon verbreitet, wenn es im gepulverten Zustande auf eine glühende Kohle gebracht wird, weisse, ganz geruchlose Dämpfe.

Enthält es auch nur wenig Arsenik, so nehmen seine Dämpfe einen Knoblauchgeruch an. Diese Verfahrungsart ist vielleicht die beste, um die Gegenwart von Arsenik im Antimon zu erkennen. Das von Sérullas vorgeschlagene und von den Verfassern des neuen Medicinalcodex angenommene Verfahren zeigt gleichfalls eine grosse Empfindlichkeit. Dagegen fand ich, dass das Verfahren von Marsh, welches, wenn es darauf ankommt, die Gegenwart von freiem oder oxydirtem Arsenik zu erkennen, sehr gut erscheint, völlig unbrauchbar ist, wenn man Arsenik in metallischem Antimon entdecken will.

Bringt man in den Apparat von Marsh käufliches Antimon, das Arsenik enthält und einen starken Knoblauchgeruch auf Kohlen verbreitet, so erhält man schwarze, matte, metallische Flecke, die, obgleich sie mehr Arsenik als das Antimon enthalten sollten, aus dem sie entstanden sind, sich gegen einige Reagentien gerade so verhalten wie die von reinem Antimon herrührenden Flecke. Werden sie auf dem Boden einer Porcellanschale gebildet und mit 1 oder 2 Tropfen Salpetersäure behandelt, so geben sie, nachdem der Ueberschuss von Säure durch die Hitze vertrieben worden ist, einen Rückstand, welcher beim blossen Berühren mit salpetersaurem Silberoxyd durchaus keine rothe Färbung erzeugt, der das Zeichen von der Anwesenheit des Arseniks ist. Wenn man aber nach der Behandlung mit salpetersaurem Silberoxyd zum Rückstande einen Tropfen Ammoniak setzt, so erzeugt sich sogleich eine schöne schwarze Färbung, von welcher Orfila gezeigt hat, dass sie eine dem Antimon eigenthümliche charakteristische Eigenschaft ist, die sich sehr dazu eignet, es vom Arsenik zu unterscheiden.

Daher befindet sich das Arsenik, welches in den Flecken vorkommt, die man erhält, wenn man in den Apparat von Marsh arsenikhaltiges Antimon bringt, darin verborgen, und es wird darin nicht durch die Mittel entdeckt, durch die man es so leicht erkennt, wenn es allein ist. Diess rührt daher, dass, wenn man arsenikhaltiges Antimon mit Salpetersäure behandelt, die arsenige Säure oder Arseniksäure, welche durch die Oxydation des Arseniks entsteht, nicht im freien Zustande

rückbleibt. Sie tritt mit der antimonigen Säure in Verbin-
ng und ist so dem Einflusse der Reagentien entzogen. Die
enge Arsenik, welche auf diese Weise im Antimon verbor-
n sein kann, ohne dass man seine Gegenwart durch das so
en angegebene Mittel vermuthen kann, ist beträchtlich. An-
ion, mit welchem ich $\frac{1}{30}$ Arsenik verbunden hatte, verhielt
h wie käufliches Antimon, und doch verbreitete das Product
r Wirkung der Salpetersäure auf einer glühenden Kohle ei-
n starken Arsenikgeruch.

Das Antimon kann sich mit Wasserstoff verbinden, aber
die daraus entstehende Verbindung hat immer nur mit viel Was-
serstoff gemengt erhalten werden können.

Der Antimonwasserstoff hat keinen Geruch, wodurch er
h vom Arsenikwasserstoff unterscheidet. Ausserdem ist er
rch die Leichtigkeit, mit der er sich zersetzt, merkwürdig.
enn man seine Temperatur erhöht, so zerfällt er in seine ein-
chen Bestandtheile, noch lange vorher, ehe die Hitze bis zum
ıthglühen gestiegen ist.

Das Arsenik vereinigt sich überall, wo es Wasserstoff im
ıtstehungsmomente findet, damit und erzeugt Arsenikwasserstoff.
ess ist nicht der Fall mit dem Antimon. Eine Legirung von
ıfium und Antimon in Wasser gebracht, giebt vollkommen
nes Wasserstoffgas. Sind auch nur wenige Spuren von Ar-
ıik darin vorhanden, so besitzt das Gas den Geruch, wel-
es den Arsenikwasserstoff charakterisirt und setzt einen schwar-
n Ueberzug ab, wenn man ihn in einer engen Glocke ver-
ennt.

Um Antimonwasserstoff zu erzeugen, muss man eine Le-
rung von Zink und Antimon in stark mit Schwefelsäure an-
säuertes Wasser bringen. Das sich entwickelnde Gas ent-
lt Antimonwasserstoff, aber auch viel freien Wasserstoff. Die
girung von 2 Th. Zink auf 1 Th. Antimon giebt das am
nigsten mit Wasserstoff gemengte Product, vornehmlich wenn
ın zu der Flüssigkeit eine gewisse Menge Antimonoxyd zu-
zt. Wenn man eine Legirung von 1 Th. Zink und 1 Th.
timon anwendet, so erfolgt die Wirkung sehr langsam. Das
h entwickelnde Gas ist fast reiner Wasserstoff.

Die Sauerstoffverbindungen des Antimons sind nicht so ganz
löslich, als man allgemein glaubt. Ich habe bemerkt, dass

das Antimonoxyd, die antimonige Säure und die Antimonsäure etwas in Wasser löslich sind, vornehmlich bei der Temperatur des Siedens.

Die Auflösung des Antimonoxyds setzt nichts beim Erkalten ab. Sie verhält sich in Bezug auf den Schwefelwasserstoff ganz wie eine verdünnte Auflösung von arseniger Säure. Sie färbt sich hellgelb, beim Zusetzen von Ammoniak verschwindet die gelbe Färbung und die Flüssigkeit wird farblos. Das sich unter diesen Umständen bildende Schwefelantimon löst sich in Ammoniak so leicht auf wie das arsenige Sulfid. Die ersten Male, als ich diese Eigenschaft beobachtete, glaubte ich, sie rühre davon her, dass ich mit Antimonoxyd arbeitete, welches arsenige Säure enthielt, obgleich ich mich nach dem Verfahren von Liebig gereinigten Antimons dazu bedient hatte. Als ich aber das zurückbleibende Antimonoxyd viele Male in Wasser sieden liess, erhielt ich jedesmal eine Flüssigkeit, welche mit Schwefelwasserstoffgas eine Färbung von gleicher Intensität erzeugte.

Die constante Wiedererzeugung dieser Färbung war hinreichend, um sie nicht mehr der arsenigen Säure beizumessen, sondern dem Antimonoxyd selbst. Ich wiederholte dessenungeachtet den Versuch mit einem Antimonoxyd, welches aus Brechweinstein bereitet war und dessen Reinheit keinem Zweifel unterlag. Es erfolgten dieselben Erscheinungen. Es findet daher in der Art, wie sich eine verdünnte Auflösung von arseniger Säure und eine Auflösung von Antimonoxyd verhalten, wenn man sie mit Schwefelwasserstoff und Ammoniak behandelt, eine Identität statt. Wenn sie sich aber durch gewisse Charaktere gleichen, so sind sie auch sehr verschieden. Während die Auflösung der arsenigen Säure, in den Apparat von Marsh gebracht, glänzende metallische Flecke giebt, bietet die Auflösung des Antimonoxyds, wenn sie derselben Probe unterworfen wird, schwarze matte Flecke dar, welche alle Charaktere des Antimons zeigen.

Die gelbe Flüssigkeit, welche man erhält, wenn man Schwefelwasserstoffsäure auf verdünnte Auflösung von arseniger Säure einwirken lässt, setzt beim Stehen ein zeisiggelbes Pulver (arsenigs Sulfid) ab. Die mit Antimonoxyd erhaltene gelbe Flüssigkeit setzt bis auf den folgenden Tag orangegelbe Flocken ab,

welche man leicht für Schwefelantimon erkannte. Die Abscheidung des Antimonsulfürs, das wie in Auflösung gehalten wird, erfolgt sogleich, wenn man zu der Flüssigkeit ein wenig concentrirte Chlorwasserstoffsäure zusetzt oder sie sieden lässt.

Die antimonige Säure ist in Wasser etwas weniger löslich als das Antimonoxyd. Die filtrirte siedende Flüssigkeit trübt sich beim Erkalten. Sie färbt sich durch Schwefelwasserstoff gelb und wird durch Ammoniak wieder farblos, gerade wie die Auflösung des Antimonoxyds.

Wenn man die antimonige Säure mit Jodkalium in einer am einen Ende verschlossenen Röhre erwärmt, so entwickeln sich reichliche Joddämpfe und man erhält als Rückstand das unterantimonigsaure Kali. Um diese Wirkung zu erzeugen, braucht die Temperatur nicht sehr hoch zu sein.

Die Antimonsäure hat, wie andere Sauerstoffverbindungen des Antimons, eine geringe Auflöslichkeit in Wasser. Die mit Schwefelwasserstoff und Ammoniak behandelte Flüssigkeit verhält sich auf dieselbe Weise wie Auflösungen des Antimonoxyds und der antimonigen Säure.

Das wasserhaltige Antimonsulfür, welches sich durch die Wirkung des Schwefelwasserstoffes auf das in Wasser aufgelöste Antimonoxyd bildet, besitzt, sobald es in inniger Suspension und gleichsam aufgelöst ist, die hellgelbe Farbe des arsenigen Sulfids. Ausserdem ist es, wie dieses letztere, in Ammoniak löslich, wenn dasselbe entweder zu der Flüssigkeit, während sie noch durchsichtig und blos gelb gefärbt ist, oder zu dem Sulfür selbst, nachdem es sich in Gestalt orangegelber Flocken abgesetzt hat, zugesetzt wird.

Ich habe mich überzeugt, dass in diesem Falle die Löslichkeit des Antimonsulfürs durch das Ammoniak bewirkt wird und nicht durch das Schwefelwasserstoffammoniak, welches sich erzeugt, wenn man in die Flüssigkeit mehr Schwefelwasserstoff gebracht hat, als nöthig war, um das Antimonoxyd zu zersetzen. So verschwindet, wenn man zu einer grossen Menge Auflösung des Antimonoxyds 2 oder 3 Tropfen schwefelwasserstoffhaltiges Wasser setzt, was gewiss weniger ist, als erfordert wird, um das ganze Antimonoxyd zu zerstören, die gelbe Färbung durch das Ammoniak, obgleich die Flüssigkeit keinen Schwefelwasserstoff im Ueberschusse enthält. Nachdem

man übrigens das ganze Antimonoxyd durch Anwendung eines kleinen Ueberschusses von Schwefelwasserstoff umgewandelt hat, so löst sich, wenn man die Flüssigkeit einige Zeit sieden lässt, das sich absetzende orangegelbe Sulfür, das von dem überstehenden Wasser abgeschieden wird, völlig in Ammoniak auf.

Das durch die Wirkung des Schwefelwasserstoffes auf die Auflösung des Antimonoxyds gebildete Antimonsulfür besitzt daher von selbst, wie das Arseniksulfid, eine nicht zweideutige Löslichkeit in Ammoniak. Dasselbe ist der Fall mit dem wasserhaltigen Antimonsulfür, welches man dadurch erhält, dass man Schwefelwasserstoffsäure auf eine Antimonoxyd aufgelöst enthaltende Flüssigkeit wirken lässt. In diesem Falle aber ist die Löslichkeit nicht so beträchtlich.

Wenn man in eine Auflösung von Brechweinstein sehr wenig schwefelwasserstoffhaltiges Wasser giesst, so erzeugt sich eine gelbe Färbung, welche durch das Ammoniak nicht verschwindet. Setzt man eine grössere Menge Schwefelwasserstoff zu, so bildet sich ein orangegelber Niederschlag, welcher sich sehr leicht absetzt, sobald der Schwefelwasserstoff nicht im Ueberschusse ist. Wenn man aber noch mehr schwefelwasserstoffhaltiges Wasser zusetzt, so setzt sich der grössere Theil des Antimonsulfürs sehr langsam ab und bleibt in der Flüssigkeit gleichsam in Suspension. Wenn man alsdann Ammoniak in diese überstehende Flüssigkeit giesst, so klärt sie sich sogleich auf und wird durchsichtig. In diesem Falle aber löst sich das Antimonsulfür nicht blos durch Ammoniak auf, sondern auch noch durch Schwefelwasserstoffammoniak, welches aus der Verbindung des Ammoniaks mit der im Ueberschusse angewendeten Schwefelwasserstoffsäure entsteht.

Wenn man in Ammoniak, nachdem man es mehrere Male gewaschen hat, das Antimonsulfür bringt, welches sich abgesetzt hat, so löst es sich darin in ziemlich beträchtlicher Menge auf. Das Ammoniak ändert die Farbe nicht, aber der Luft ausgesetzt oder mit einer Säure gesättigt, setzt es das in Auflösung gehaltene Sulfür ab.

Das antimonige Sulfid ist in Ammoniak löslich, die Auflösung ist gelb.

Das Antimonsulfid löst sich in ziemlich beträchtlicher Menge in Ammoniak auf, welches dadurch, wie durch das antimonige

Sulfid, gelb gefärbt wird. Der Wirkung der Wärme ausgesetzt, zersetzt es sich in Schwefel- und Antimonsulfür.

Man weiss nicht, ob dieses Sulfür als eine eigenthümliche Verbindung betrachtet werden darf, oder ob es nicht besser wäre, es für ein Gemenge von Schwefel und antimonigem Sulfid anzusehen.

Ich wollte mit Genauigkeit den Schmelzpunct und Siedepunct des unterantimonigen Chlorids bestimmen. Aus meinen Versuchen ersah ich, dass es gegen 72° C. in Fluss kommt und bei einer Temperatur von 230° siedet.

Die Analogien, welche zwischen dem unterantimonigen Chlorid und dem arsenigen Chlorid in Betreff ihrer Zusammensetzung und der Dichtigkeit ihres Dampfes bestehen, haben mich bewogen, einige Versuche in der Absicht zu unternehmen, das Arsenikchlorid zu erhalten, um es mit dem Antimonchlorid vergleichen zu können. Meine Versuche sind ohne Erfolg geblieben. Ich führe sie hier an: 1) Weil sie mich darauf geleitet haben, durch eine sehr reine Reaction das Chlorquecksilberhyposulfid zu erhalten; 2) weil sie zeigen, dass das Arsenikchlorid wie das Jodchlorid einen solchen Mangel an Stabilität besitzen, dass es nicht wahrscheinlich ist, es jemals im freien Zustande zu erhalten.

Eine der Verfahrungsarten, um das Antimonchlorid zu erhalten, besteht darin, dass man Chlorgas auf bis zum Rothglühen in einer beschlagenen Glasretorte erhitztes Antimon streichen lässt. Wenn man dieses Verfahren auf die Bereitung des Arsenikchlorids anwendet, so ist man nicht im Stande, genug Chlor den Arsenikdämpfen darzubieten, um sie gänzlich in arseniges Chlorid umzuwandeln. Letzteres ist immer mit metallischem Arsenik gemengt. Ausserdem wirkt, glaube ich, die sich durch die Wirkung des Chlors auf das Arsenik erzeugende hohe Temperatur der Bildung des Arsenikchlorids sehr entgegen.

Man findet im 1. Bande des *Handb. der Chemie, von Dumas, S. 362*, dass, wenn man Chlor lange Zeit und im grossen Ueberschusse auf Arsenik streichen lässt, sich zuweilen weisse Krystalle bilden, welche Arsenikchlorid sein könnten. Ich habe diesen Versuch mehrmals wiederholt und dabei octaëdrische Krystalle erhalten, welche ich für arsenige Säure erkannte. Sie bilden sich, weil das auf Arsenik streichende Chlor niemals

trocken ist. Die wenige Feuchtigkeit, welche sie zurückhält, reagirt auf eine proportionale Menge arsenigen Chlorid. Daraus entsteht Chlorwasserstoffsäure und arsenige Säure, welche sich an das Gewölbe der Retorte anhängt. Wenn man die Chlorcalciumröhre länger macht, so entstehen fast keine Krystalle.

Da Chlorwasserstoffsäure im Entstehungsmomente auf arsenige Säure wirken und Wasser und arseniges Chlorid erzeugen kann, so glaubte ich, dass sie dieselbe Reaction auf Arseniksäure äussern und das entsprechende Chlorid geben könnte.

Ich brachte ein Gemenge von Schwefelsäure und Arseniksäure in eine tubulirte Retorte, an die ich einen in eine gekrümmte Röhre ausgehenden Recipienten anpasste, um das Arsenikchlorid, im Falle es Gasform hätte, sammeln zu können. Da die Retorte mässig erhitzt war, so brachte ich von Zeit zu Zeit in den Tubulus Stücke von geschmolzenem Kochsalz. Es fand eine Reaction statt, es bildete sich aber kein Arsenikchlorid. Es erzeugte sich arseniges Chlorid und Chlor.

Diese Reaction der Chlorwasserstoffsäure auf Arseniksäure erinnert genau an das, was beim Zusammentreffen von trockner Chlorwasserstoffsäure mit Jodsäure stattfindet. Es ist eine Reaction von der Art, welche beim Behandeln des Manganhyperoxyds, Kobaltsesquioxyds oder Bleihyperoxyds mit Chlorwasserstoffsäure erfolgt.

Ich machte noch einen Versuch, um Arsenikchlorid zu erhalten. Ich erhitzte das Aetzsublimat mit Arseniksulfid. Aber auch in diesem Falle wurde meine Hoffnung getäuscht. Es entwickelte sich arseniges Chlorid und es sublimirten sich sehr regelmässige Krystalle der Substanz, die ich vorher unter dem Namen Chlorquecksilberhyposulfid untersucht habe.

Die Reaction blieb zwischen $As_2S_5$ und $7(HgCl_2)$ unveränderlich. Es bildete sich $3(HgS)$, $As_2Cl_6$, $2(Hg_2Cl_2 + SCl_2)$.

## LIX.

## Ueber die Erscheinungen, welche sich bei der Wirkung der Chlorwasserstoffsäure auf die jodsauren Alkalien, des Chlors auf die Jodüre und der alkalischen Basen auf das Chlorjod zeigen.

Von

FILHOL.

(*Journ. de Pharm. Août 1839. p. 506.*)

Nach den früher von mir beschriebenen Versuchen lässt sich leicht begreifen, dass die concentrirte Chlorwasserstoffsäure bei ihrer Wirkung auf jodsaures Kali die Bildung eines Salzes bewirke, welches ganz verschieden von dem von Sérullas beschriebenen ist, und dass die Chlorwasserstoffsäure, statt sich darauf zu beschränken, ihm einen Theil seiner Basis zu entziehen, dasselbe vielmehr ganz zersetzen muss.

Diese Versuche sind so oft wiederholt worden, dass ich nicht den geringsten Zweifel gegen die Richtigkeit der Resultate hege, welche ich angegeben habe. Indessen waren die Analysen Sérullas's mit so grosser Sorgfalt angestellt worden, dass ich nicht glauben konnte, ein so genauer Beobachter habe sich hinsichtlich der Natur der von ihm beobachteten Reactionen irren können. Auch habe ich immer geglaubt, dass er nicht unter gleichen Umständen wie ich arbeitete.

Zur Zeit, wo ich diesen Gegenstand schriftlich behandelte, hatte ich die Versuche noch nicht beendigt, welche diesen Theil des Gegenstandes aufklären mussten. Jetzt, da sie beendigt sind, kann ich die Resultate derselben geben.

Ich versuchte zuerst, ob die Anwendung einer verdünnten Säure nicht Resultate geben würde, analog den von Sérullas beobachteten, und ich erhielt wirklich, als ich eine mit 12—15 Gewichtstheilen Wasser verdünnte Säure anwendete und sie auf das jodsaure Kali reagiren liess, ein in rhomboïdischen Prismen krystallisirtes Salz von der grössten Reinheit, welches alle Charaktere des chlorjodsauren Kali's von Sérullas zeigte. Wendet man eine stärkere Säure an, so zeigt die Entwickelung von Chlor an, dass die Chlorwasserstoffsäure auf die Jodsäure selbst reagirt und sie zersetzt.

So wirkt verdünnte Chlorwasserstoffsäure auf das jodsaure Kali mit weniger Energie als starke Säure und erzeugt sehr verschiedene Producte.

*Von der Wirkung des Chlors auf die alkalischen Jodüre.*

Die von Heinrich Rose vor einiger Zeit herausgegebene Abhandlung, in welcher dieser Chemiker das Dasein von Verbindungen des Chlorschwefels mit Titanchlorür, Zinnchlorür u. s. w. darthut, Verbindungen, welche sich bilden, wenn die Sulfüre dieser Metalle durch Chlor zersetzt werden, brachte mich auf den Einfall, zu untersuchen, ob die wie die Sulfüre behandelten Jodüre analoge Resultate gäben. Diess sind die Thatsachen, die ich beobachtete, als ich auf diese Weise auf die Jodüre wirkte und die ich mit kurzen Worten angeben will.

Ich habe bereits angezeigt, in welchem Falle der Chlorschwefel sich mit andern Chlorüren verbindet. Wir werden sogleich sehen, dass das Chlorjod sich auf eine etwas verschiedene Weise verhält.

Alles, was wir von der Wirkung des Chlors auf die Jodüre wissen, ist, dass das Jod ausgetrieben wird, dass ein Ueberschuss von Chlor einen Verlust von Jod bewirkt, in dem sich Chlorjod bildet. Ich weiss nicht, ob die Wirkung des Chlors auf ein Jodür über diese Grenze hinaus getrieben worden sei.

Die Bildung der bereits von mir beschriebenen Chlorsalze hatte mir gestattet, das vorauszusehen, was in diesem Falle vorgehen musste, und die Versuche bestätigten alle meine Vermuthungen.

Ich arbeitete vorzugsweise mit alkalischen Jodüren, welche bei der vorigen Reaction die Bildung der Chlorsalze bewirkt hatten. Ich will die Wirkung des Chlors auf das Jodkalium genau beschreiben. Sie wird mir als Beispiel dienen und ich kann nachher mit einigen Worten seine Wirkungen auf die andern Chlorüre, mit denen ich arbeitete, beschreiben.

Ich muss hier bemerken, dass es, um reine und solche Producte, wie ich sie sogleich beschreiben will, zu erhalten, es unerlässlich ist, ein neutrales Jodür anzuwenden. Ein Ueberschuss von Basis schadet der Krystallisation des Salzes immer, indem es einen Ueberschuss von alkalischem Chlorür veranlasst.

Lässt man durch eine concentrirte Auflösung von Jodkalium, das z. B. $\frac{1}{3}$ seines Gewichtes von diesem Salze enthält, einen Strom Chlor streichen, so bemerkt man Folgendes:

Die ersten Blasen des Chlorgases ertheilen der Flüssigkeit eine braune Farbe. Diese Farbe nimmt an Intensität zu. Bald ist die Flüssigkeit undurchsichtig. Es fällt Jod in Pulverform nieder. Wenn man mit der Operation im Augenblicke aufhört, wo sich kein Absatz mehr bildet, so wird alles Jod abgeschieden, es hat sich nicht merklich Chlorjod gebildet, die Flüssigkeit enthält Chlorkalium. Fährt man alsdann mit der Operation fort, so löst sich das Jod wieder auf und die Flüssigkeit erhält eine schöne Goldfarbe. Zuweilen fällt alsdann eine kleine Menge chlorjodsaures Kali nieder. Dieses geschieht vornehmlich, wenn das Jodür nicht ganz neutral war und lässt sich leicht erklären. Ist alles Jod aufgelöst, so ist es vortheilhaft, mit der Chlorentwickelung fortzufahren. Bald erscheinen schöne goldgelbe Nadeln in der Flüssigkeit und ihre Menge nimmt zu je nach dem Maasse, dass diese mit Chlor gesättigt wird. War die Auflösung des Jodürs concentrirt, so gesteht die der Wirkung des Chlors unterworfene Flüssigkeit endlich zu einer gelben strahligen Masse von dem schönsten Aussehen. Um eine ganz vollständige Reaction zu bewirken, ist es vortheilhaft, die Flüssigkeit etwas zu erwärmen, damit die Röhre, durch welche das Chlor eintritt, sich nicht verstopfe.

Wenn das Chlor nicht mehr merklich absorbirt wird, so hält man mit der Operation an. Man kann alsdann, um schönere Krystalle zu erhalten, die die Krystalle enthaltende Flasche in bis auf 40 oder 50° erwärmtes Wasser tauchen, um sie wieder aufzulösen und sie langsamer krystallisiren zu lassen. Die Krystalle sind alsdann dieselben wie die der bei der Wirkung der Chlorwasserstoffsäure auf das jodsaure Kali beschriebenen Salze.

Ich habe mich begnügt, die Wirkung der Wärme auf dieses Salz zu untersuchen, und ich habe mich überzeugt, dass seine Zusammensetzung ganz dieselbe ist wie die des chlorjodsauren Kali's, welches ich schon beschrieben habe, denn der Rückstand von 100 Th. Salz betrug immer 24 p.C. Die Reaction, durch welche dasselbe dabei erzeugt wird, ist so ein-

[illegible] [illegible] nicht [illegible] [illegible] dürfen? Sie kann durch folgende Formel ausgedrückt werden:

$$J_2 K + Cl_8 = J_2 Cl_6 Cl_2 K.$$

Dieses letztere Verfahren ist sehr bequem, um sich beträchtliche Mengen von dem Salze zu verschaffen, und wenn man mit Beobachtung aller angegebenen Vorsichtsmaassregeln arbeitet, so erhält man es dadurch vollkommen rein.

Das Jodammonium und Jodmagnesium gaben mir in allen Stücken den vorigen ähnliche Resultate.

Das Jodnatrium und Jodbaryum gaben mir keine Chlor[illegible].

Ich behandelte das Quecksilberjodid auf dieselbe Weise und erhielt eine Auflösung von einer schönen, goldgelben Farbe, welche mir keine Krystalle gab.

Man sieht aus diesen wenigen Thatsachen, dass das Chlor auf die Jodüre, wie auf die Sulfüre wirkt; dass aber der Chlorschwefel sich gut mit den sauren Chlorüren, dagegen das Chlorjod sich besser mit den alkalischen Chlorüren verbindet. Dieser Unterschied scheint mir beachtungswerth.

Ich glaube hier von Neuem bemerken zu müssen, dass das durch dieses Verfahren erhaltene Salz, wenn man es ganz rein haben will, sehr schnell von der wässerigen Flüssigkeit getrennt werden muss, in der es entstanden ist, denn wenn das Chlorjod sich in Jodsäure und Chlorwasserstoffsäure zersetzt, was bekanntlich äusserst leicht geschieht, so könnte es vorkommen, dass die geringste Auflöslichkeit des jodsauren Kali's die Zersetzung des alkalischen Chlorürs bewirkte, so wie die Fällung von ein wenig jodsaurem Kali, denn hier ist nicht genug Chlorwasserstoffsäure vorhanden, um die Bildung des jodsauren Kali's, welches schnell entstehen würde, zu hindern. Auch das zur Analyse bestimmte Salz muss sogleich nach seinem Erscheinen abgeschieden werden.

Das Zusetzen von Chlorwasserstoffsäure ist sogar unerlässlich, um zu verhindern, dass nicht zugleich ein wenig von dem [illegible] Salzes niederfalle, dessen Krystalle sehr leicht auf den ersten Blick zu unterscheiden sind.

*Von der Wirkung des Kali's auf das Chlorjod.*

Wenn man gehörig mit Chlor gesättigtes Chlorjod [illegible] Zustande und von hellgelber Farbe in Wasser auflöst, [illegible]

giebt es eine etwas gelb gefärbte Auflösung, welche eine ganz charakteristische saure Reaction zeigt und in welcher das Chlorjod gewiss schon zum Theil in Jodsäure und Chlorwasserstoffsäure zersetzt ist. Diese Auflösung diente Sérullas zur Bereitung seines chlorjodsauren Kali's.

Diese Auflösung, mit Kali oder kohlensaurem Kali behandelt, lässt Jod niederfallen, welches sich sogleich auflöst, sobald die Flüssigkeit sauer ist. Dieser Absatz ist nur in so fern von Dauer, als das Kali in hinreichender Menge hinzugesetzt wurde, um die Flüssigkeit zu sättigen, und man darf sie nicht ganz sättigen. Zugleich fällt fast immer eine beträchtliche Menge chlorjodsaures Kali nieder, das leicht zu bemerken ist. Wäre die Flüssigkeit etwas zu sehr verdünnt, so würde man so nur dieses Salz erhalten, welches ohne Zweifel das von Sérullas analysirte ist. Ist sie concentrirt, so bildet sie zugleich ein wenig von dem Chlorsalze, welches ich beschrieben habe.

Man sieht in der That, dass hier das Chlorjod in die seiner Zersetzung günstigsten Umstände versetzt ist, weil das Chlorkalium sich nur auf Kosten seiner einfachen Bestandtheile bilden und das beim Zusammentreffen mit Kali frei gewordene Jod leicht jodsaures Kali geben kann.

Dieses Salz ist daher nicht dasselbe, welches sich bei der Zersetzung des jodsauren Kali's durch Chlorwasserstoffsäure bildet, oder zum wenigsten ist es nicht so rein. Es ist nicht einerlei, ob das Chlorjod in einer Flüssigkeit aufgelöst ist, welche ihm Stabilität geben kann, es vor der directen Wirkung des Kali's zu bewahren und dieser das Chlor darbieten, welches zur Bildung des Chlorkaliums erforderlich ist. Diess ist der Fall bei einer Auflösung des Chlorjods in Chlorwasserstoffsäure. Diese, durch Kali unvollständig gesättigt, giebt ein gelbes in sehr schönen Nadeln krystallisirbares Salz, welches blos aus Chlorjod und Chlorkalium besteht, und das lässt sich leicht begreifen; denn da das Salz, welches in der vorher erwähnten Flüssigkeit entsteht, durch concentrirte Chlorwasserstoffsäure sich zersetzen lässt, so könnte es nicht in einer Flüssigkeit bestehen, worin letztere zugleich sich befindet. Was die andern alkalischen Basen betrifft, so konnte ich durch dieses Verfahren mit dem Chlorjod nur die Chlorüre verbinden, von denen ich bereits vorher erwähnt habe, dass sie Chlorsalze geben.

Auf diese Weise schien es mir bewiesen, dass das Kali, wenn es auf Chlorjod wirkt, es zersetzt und chlorjodsaures Kali bildet, dass aber das Chlorkalium, Chlormagnesium und chlorwasserstoffsaure Ammoniak, wenn sie auf das Chlorjod wirken, mit ihm sehr bestimmte Verbindungen eingehen und wirkliche Chlorsalze bilden können.

Ich habe das Salz analysirt, welches im ersten Falle entsteht, und darin alle Charaktere wiedergefunden, welche Sérullas ihm beigelegt hat: sehr regelmässige prismatische Krystallisation, die Eigenschaft, Chlorjod beim Erhitzen zu entwickeln und einen Rückstand zu geben, der fast ganz aus Jodkalium gebildet ist und kaum Chlorür enthält.

Kalter Alkohol kann bei wiederholten Waschungen ihm Chlorkalium entziehen, was völlig berechtigt, an dem Dasein einer so ausserordentlichen Verbindung zu zweifeln und zu der es in der That schwierig sein würde eine analoge in der Wissenschaft aufzufinden.

Was das bei der unvollständigen Sättigung der sauren Flüssigkeit erhaltene Salz betrifft, so kann ich behaupten, dass es keine bestimmbare Menge von jodsaurem Kali enthält. Ich habe mehrere Male eine beträchtliche Menge desselben bei Rothglühhitze zersetzt, und der in Wasser aufgelöste und mit salpetersaurem Silberoxyd behandelte Rückstand gab mir immer einen sehr reichlichen Niederschlag. Dieser aber war in Ammoniak völlig löslich, oder wenn es vorkam, dass die Flüssigkeit eine geringe wolkige Trübung enthielt, so war diess so gering, dass sie nicht berücksichtigt zu werden brauchte.

Alle diese Thatsachen erklären sich sehr leicht durch die Annahme, dass das Chlorjod fertig gebildet in dem Salze vorhanden ist und dass dieses Chlorjod der Jodsäure nicht entspricht. Wir wissen in der That aus den Abhandlungen von Soubeiran, dass das der Jodsäure entsprechende Chlorjod noch nicht erhalten worden ist.

Endlich will ich einen Versuch angeben, welcher mir von einiger Bedeutung zu sein scheint. Von dem chlorjodsauren Kali brachte ich eine ziemlich beträchtliche Menge in eine an dem einen Ende verschlossenen Röhre, und ich fügte an diese letztere eine gekrümmte Röhre an, welche unter eine mit einer Auflösung von Aetzkali angefüllte Glocke ging. Ich erwärmte

alsdann das Salz und erhielt es bei einer starken Rothglühhitze einige Zeit. Die Hitze war stark genug, um das Glas zu erweichen. Das ganze Chlorjod wurde durch die alkalische Auflösung absorbirt. Das in der Glocke vorhandene Gas hatte dasselbe Volumen, wie die in dem Apparate ursprünglich enthaltene Luft und unterhielt das Verbrennen nicht mehr als die letztere. Es hatte sich daher keine bestimmbare Menge Sauerstoffgas entwickelt, und doch würde sich, wenn es jodsaures Kali enthalten hätte, eine beträchtliche Menge entwickelt haben.

Ich bin weit davon entfernt, zu leugnen, dass zuweilen jodsaures Kali in diesen Verbindungen vorhanden sein könne. Ich habe bereits gesagt, dass sich dasselbe unter dem geringsten Einflusse bildet. In der That bedarf es blos des Zutrittes des Wassers, nur glaube ich, dass seine Anwesenheit darin immer zufällig ist und dass es immer als Product der Zersetzung sich darin findet. Ich kann behaupten, dass das mit Sorgfalt bereitete und schnell getrocknete Salz keine Spur davon enthält.

Ich will ausserdem im Vorbeigehen eine ziemlich merkwürdige Erscheinung anführen, die ich zuweilen Gelegenheit hatte zu beobachten. Wenn man die saure Auflösung eines der Chlorsalze mit einer grossen Menge Wasser schnell verdünnt, so wird die Farbe der Flüssigkeit, statt dadurch heller zu werden, im Gegentheile dunkler als zuvor. In diesem Falle scheint mir das Wasser wie die Basen zu wirken, d. h. das Jod abzuscheiden, welches sich auflöst und die Flüssigkeit färbt, während die Jodsäure und Chlorwasserstoffsäure entstehen.

Es bleibt mir noch übrig, mit einigen Worten die verschiedenen Umstände anzugeben, unter denen die bereits von mir beschriebenen Chlorsalze sich bilden können. In der That findet, wenn das Chlorjod und das alkalische Chlorür gegenwärtig sein können, die Bildung des Chlorsalzes statt.

Folgende Reactionen zeigen diess:

1) Mengt man Jodkalium mit jodsaurem Kali und behandelt das Gemenge mit Chlorwasserstoffsäure, so werden das Chlor, Jod und Kalium in demselben Augenblicke zusammengebracht, und man erhält nach vollendeter Auflösung beim Erkalten chlorjodsaures Kali. Es kann hierbei geschehen, dass ein Ueberschuss von alkalischem Chlorür die regelmässige Kry-

stallisation verhindert. Indessen konnte ich auf diese Weise sehr schöne Proben von diesem Salze erhalten.

2) Wenn man, statt wie vorher zu verfahren, Jod mit chlorsaurem Kali mengt und das Gemenge mit Chlorwasserstoffsäure bei einer gelinden Wärme behandelt, so wird das chlorsaure Kali zersetzt, das Jod löst sich ganz auf, und indem das daraus hervorgehende Chlorjod sich mit dem alkalischen Chlorür, welches in demselben Augenblicke entsteht, sich vereinigt, bildet es dasselbe Chlorsalz. Wenn man auf diese Weise zu Werke geht, so ist es leichter, einen Ueberschuss von Chlorkalium zu vermeiden, der das Krystallisiren oft gänzlich hindert.

3) Wenn man in eine Kaliauflösung Jod bringt und dann einen Chlorstrom hineintreten lässt, so entstehen Chlorkalium und Chlorjod, und die prismatischen Krystalle des Chlorsalzes erscheinen sogleich in der Flüssigkeit. Indessen muss die Menge des Chlorjods hinreichend sein, damit dieses Salz entsteht; denn ich habe bereits gesagt, dass ein Ueberschuss von alkalischem Chlorür seiner Krystallisation ausserordentlich schaden würde.

4) Die Bildung des chlorjodsauren Kali's findet noch weit leichter statt, wenn man in eine concentrirte Auflösung von mit Jod gemengtem Chlorkalium einen Strom Chlorgas leitet. Da in diesem Falle das alkalische Chlorür sich bereits wirklich gebildet hat, so bedarf es nur noch der Menge Chlor, welche erforderlich ist, um das Jod zu sättigen.

5) Wenn man reine und im festen Zustande befindliche Jodsäure mit Chlorwasserstoffsäure von 22° mischt, so zersetzen sich diese beiden Säuren bekanntlich gegenseitig unter Entwickelung von Chlor und Bildung von Chlorjod. Wird diese Auflösung unvollständig mit Kali gesättigt, so setzt sie bald schöne prismatische Nadeln von goldgelber Farbe ab. In diesem Falle entsteht ebenfalls dieses Salz, es fällt aber fast immer zugleich ein wenig jodsaures Kali nieder.

Man sieht, dass diese Chlorsalze in einer Menge Fälle entstehen können. Ich habe bereits acht angegeben, in denen es leicht ist, ihre Bildung darzuthun, und es ist wahrscheinlich sehr leicht, deren noch mehrere aufzufinden.

Ueber die Thatsache, welche der von mir angegebenen Meinung über die Constitution dieser Salze am günstigsten schien, ist das Gemenge der beiden Chlorüre, welches wir

:h sogleich das Doppelchlorür erzeugt. Diese Art, die Ver-
.ndung so aus allen Bestandtheilen zu bilden, schien mir einer
er besten Beweise, auf den ich zu Gunsten des Daseins die-
:r Verbindung mich berufen kann.

Diess ist die Reihe der Reactionen, welche mich veran-
sst hat, die Zusammensetzung der als Doppelsalze von mir
'wähnten Salze auf diese Weise zu betrachten. Diese An-
cht schien mir die Thatsache auf eine einfache und leichte
Veise zu erklären, und diess vorzüglich bewog mich, sie
ızunehmen.

## *Schlüsse.*

Aus diesen Versuchen geht hervor:

1) Dass concentrirte Chlorwasserstoffsäure die jodsauren
alze vollständig in Chlorjod und das Chlorür der Base des
dsauren Salzes unter Chlorentwickelung zersetzt;

2) dass verdünnte Chlorwasserstoffsäure das jodsaure Kali,
ıter Bildung von doppeltjodsaurem Kali und Chlorkalium zer-
:tzt;

3) dass das sich in dem ersteren Falle bildende Chlorjod
as Chlorür $J_2$ $Cl_8$, d. h. das wirkliche Chlorid, ist;

4) dass Chlorkalium, Chlormagnesium und chlorwasserstoff-
ıures Ammoniak sich mit Chlorjod verbinden und wirkliche
hlorsalze bilden;

5) dass diese Chlorsalze aus einem Aequivalent jedes der
eiden Bestandtheile bestehen;

6) Das die alkalischen Jodüre durch Chlor zersetzt wer-
en und unter dem längeren Einflusse des Stromes dieses Gases
ieselben Chlorsalze erzeugen können;

7) dass das aus der Sättigung von Chlorjod durch Kali
ntstehende Salz, wenn es in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst
vird, dasselbe Chlorsalz ist und kein jodsaures Kali enthält;

8) dass das aus der Sättigung des in Wasser durch Kali
ufgelösten Chlorjods, das von Sérullas unter dem Namen
hlorjodsaures Kali beschriebene und aus doppeltjodsaurem Kali
nd Chlorkalium bestehende Salz ist.

---

## LX.

## Verschiedene Amalgamirversuche, angestellt im chemischen Laboratorium der Bergakademie zu Freiberg im Jahre 1839.

Von

W. A. LAMPADIUS *).

Zu der Anstellung nachfolgender Amalgamationsversuche wurde ich veranlasst:

a) Durch eine Mittheilung von Berthier in den Annal. *des Mines T. XIII, p. 698*, übersetzt im *Bergwerksfreunde B. 1, No. 16, S. 235.* Nach dieser behandelt man die Silbererze zu *Huelgoeth* mit einem Magistral, aus

| | |
|---|---|
| Kochsalz | 150,00 |
| grünem Vitriol | 35,95 |
| Alaun | 24,00 |
| Kupfervitriol | 0,05 |

bereitet, nach der südamerikanischen Methode. Die Erze von Huelgoeth — heisst es daselbst — bestehen aus zerfressenem Quarz mit Eisenocker überzogen und enthalten fein eingesprengt giedlegenes Silber, Hornerz, Glaserz und einige andere Silbererze. Zu 2400 Kilogr. des gemahlenen Erzes kommen 210 Kilogr. = 8,7 p. C. des Magistrals in die Torta's. Vermöge eben dieser Nachricht soll auf gleiche Weise das Amalgamiren der Silbererze durch Junker zu Poullaouen in Frankreich eingeführt worden sein.

Berthier bemerkt dabei, dass ihm der Zusatz von Alaun zu genanntem Magistral überflüssig scheine, auch schlägt derselbe vor, das in einer Erzbeschickung erzeugte Chlorsilber durch Aetzammoniak anstatt durch Quecksilber auszuziehen.

b) Eine zweite Veranlassung zu nachstehenden Versuchen gab mir die Erinnerung an den sogenannten galvano-elektrischen Amalgamationsprocess Pollard's (s. *Erdm. Journ. f. techn. u. ök. Chemie Bd. 16, S. 208*). Man sollte nämlich nach diesem das Anquicken nicht wie gewöhnlich in Fässern unter-

*) Da nachstehende Versuche — obwohl grösstentheils keine für die Praxis anwendbaren Resultate liefernd — dennoch manche chemisch-hüttenmännische Belehrung geben, so hielt ich sie der Mittheilung in diesem Journale werth.

nehmen, sondern den feinen Silbererzschlich mit Wasser bis zur dünnen Schlammconsistenz über einer grössern Quantität Quecksilber als gewöhnlich durch eiserne Rührreuben in Bewegung erhalten und erstere dadurch entsilbern. Diesem nach würde mithin das durch Eisen niedergeschlagene Silber von dem Quecksilber aufgenommen werden.

Bei meinen neu anzustellenden Versuchen wollte ich nun sowohl das neue Magistral anwenden als auch anstatt in Torta's durch Vermengung mit Quecksilber, nach Pollard durch Umrühren des Schliches über Quecksilber anquicken.

c) Unternahm ich es zu versuchen, was mit der Anwendung der siedendheissen Wasserdämpfe zur Beschleunigung des Anquickprocesses zu thun sei? und endlich

d) versuchte ich die Entsilberung der Amalgamirbeschikkung nach Berthier's Vorschlage mit Aetzammoniak, so wie die Ausziehung des Chlorsilbers aus derselben durch Kochsalzlösung.

*Bereitung dreier Magistrale.*

Der Anfang der Versuche wurde mit der Zubereitung der Magistrale gemacht.

Es wurden 3 Sorten desselben bereitet und zwar:

| | | | |
|---|---|---|---|
| No. 1. | 3000 | Gran | Kochsalz |
| | 720 | — | grünem Eisenvitriol |
| | 480 | — | Alaun und |
| | 10 | — | Kupfervitriol. |
| No. 2. | 3000 | Gran | Kochsalz |
| | 1000 | — | Eisenvitriol |
| No. 3. | 1000 | Gran | Kochsalz |
| | 1000 | — | Eisenvitriol und |
| | 100 | — | rauchende Salpetersäure. |

Letztern Zusatz gab ich, weil in Berthier's Mittheilung bemerkt wird, dass das Magistral um so besser wirke, als es an der Luft liegend älter werde. Da dieses nun auf eine Umänderung des Eisenoxyduls in Oxyd hinweist, so wollte ich die Oxydation durch etwas Salpetersäure beschleunigen.

Es wurden nun die Salze zu diesem Magistral in Pulvergestalt innig gemengt, mit ein wenig Wasser angefeuchtet, allmählig wieder getrocknet und dann fein aufgerieben. Es er-

schienen darnach die Magistrale No. 1. und 2. blassgelblich-weiss; No. 3. hingegen dunkel bräunlich-gelb von Farbe.

Die Preise dieser Magistrale würden bei uns pr. Centner betragen:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| No. 1. | 1 | Thlr. | 12 | Gr. |
| No. 2. | 1 | — | 6 | — |
| No. 3. | 1 | — | 18 | — |

### *II. Beschickung zu den Amalgamirversuchen.*

Es wurde dieselbe dem grössern Haufwerke, welches für das königl. Amalgamirwerk an der Halsbrücke in No. 12. Woche des Quartals Cruc. 1838 beschickt war, entnommen und war gemengt:

a) *Aus gepochten Erzen* (Dürrerzen).

| Ctr. | | Mrk. | Lth. | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 13 Ctr. | mit | 8 Mrk. | 8 Lth. | Silbergeh. v. | Bescheert Glück. |
| 13 — | — | 5 — | 1 — | — — | Himmelsfürst. |
| 14 — | — | 7 — | 14 — | — — | Himmelsfürst. |
| 16 — | — | 11 — | — — | — — | Mathias. |
| $24\frac{3}{4}$ — | — | 25 — | 7 — | — — | v. Sim. Bogner. |
| 16 — | — | 8 — | 8 — | — — | Alte Hoffnung. |
| $16\frac{3}{4}$ — | — | 14 — | 2 — | — — | Gesegnet. Bergw. |
| 14 — | — | 7 — | 6 — | — — | Vergnügte Anweis. |
| 16 — | — | 5 — | 12 — | — — | Churprinz. |
| 8 — | — | 3 — | 8 — | — — | Neu Glück 3 Eich. |
| $151\frac{1}{2}$ Ctr. | | 87 Mrk. | 2 Lth. | Silber. | |

Die vorwaltenden Gangfossilien dieser Erzpost bestanden vorzüglich aus Quarz und Schwerspath, mit wenigem Braunspath, Kalkspath; Rotheisenstein etc. Diese Post gab wenig Rohstein.

b) *Aus gewaschenen Erzen* (kiesigen Erzen).

| Ctr. | | Mrk. | Lth. | Q. | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $8\frac{1}{8}$ Ctr. | mit | 2 Mrk. | 8 Lth. | 2 Q. | Silbergeh. | Schlicherz v. Emmanuel. |
| $18\frac{3}{8}$ — | — | 5 — | 7 — | 1 — | — | Rösches von Alte Hoffnung. |
| $27\frac{3}{4}$ — | — | 9 — | 15 — | 2 — | — | Gutes, v. vergnügt. Anweis. |
| $27\frac{3}{8}$ — | — | 8 — | 11 — | 1 — | — | Gewaschenes, vom Churprinz. |
| $14\frac{1}{4}$ — | — | 6 — | 7 — | 1 — | — | Rösches, v. Himmelsfürst. |

| Ctr. | Mrk. | Lth. | Q. | Silbergeh. | |
|---|---|---|---|---|---|
| $24\frac{1}{8}$ Ctr. mit | 6 Mrk. | 6 Lth. | 2 Q. | Silbergeh. | Rösches, v. Neue Hoffnung. |
| 6 — — | — | 14 — | — — | — | desgl. v. Radegrube. |
| 16 — — | 1 — | 4 — | — — | — | Zehes, v. Seegen Gottes. |
| $15\frac{1}{2}$ — — | 2 — | 10 — | 1 — | — | Rösches, v. Neue Hoffnung. |
| $18\frac{5}{8}$ — — | 2 — | 5 — | 1 — | — | Zehes, v. Simon Bogner. |
| $59\frac{3}{4}$ — — | 4 — | 5 — | 2 — | — | Mittleres, v. Himmelsfürst. |
| 16 — — | 6 — | 8 — | — — | — | Gewaschenes, von Churprinz. |
| $18\frac{7}{8}$ — — | 4 — | 11 — | 2 — | — | Rösches, v. Seegen Gottes. |
| $251\frac{1}{4}$ Ctr. | 62 Mrk. | 3 Lth. | | Silber. | |

Letztere Post bestand aus silberärmern, aber mehr Rohstein gebenden Erzen.

Der *Durchschnittsgehalt* der Gesammtbeschickung der Posten a. und b. betrug: 6,00 Loth Silber und
28,07 Pfd. Rohstein im Ctr.

Ausserdem erhielt ich zu den Versuchen noch eine Quantität Erz der vorstehenden Beschickung, mit 10 p.C. Kochsalz geröstet, gesiebt und gemahlen, zum Anquicken vorbereitet Es enthielt nach der Probe im Ctr. 7,25 Loth Silber und gab noch, ungeachtet des Röstens, 8,2 Pfd. Rohstein.

Ich werde in Folgendem die rohe Erzbeschickung allein mit A und die zum Anquicken vorbereitete mit B, so wie die ohne Kochsalz geröstete Erzbeschickung A, mit C bezeichnen.

*III. Angabe der zu den Versuchen angewendeten Apparate.*

*1. Apparat zum Anquicken nach der Pollard'schen Methode.*

Es bestand derselbe aus cylindrischen mit hölzernen Deckeln versehenen Gläsern.

Durch eine runde in den Deckeln in der Mitte gemachte Oeffnung wurden eiserne Spillen mit eisernen Flügeln senkrecht so angebracht, dass die Spillen mit ihren Flügeln leicht um ihre Axe zu bewegen waren und als Rührwerke dienten. Ein jedes Rührwerk reichte nur bis einen Zoll vom Boden entfernt in das Glas ein, damit man mittelst desselben wohl den Erzschlamm über dem Quecksilber, aber nicht das Quecksilber selbst umrühren konnte. Sämmtliche Deckel wurden überdiess an meh-

reren Stellen durchbohrt und dadurch mit Oeffnungen zum Durchlassen der zur Oxydation nöthigen Luft versehen.

Das Umrühren wurde bei den umgehenden Versuchen täglich 5—6 Stunden durch einen Arbeiter unternommen. Die Temperatur während der Versuche war Zimmerwärme und wechselte zwischen 18—10° + R.

*2. Apparat zur Warmamalgamation.*

Ich versuchte deren 2, nämlich:

a) Einen kleinen kupfernen Dampfkessel, aus welchem die Dämpfe durch ein hölzernes Rohr in ein hölzernes Fässchen geleitet wurden, um in diesem den Erzschlamm über dem Quecksilber im Sieden zu erhalten und

b) ein hölzernes kleines Anquickfass, um seine Axe durch ein Wasserrad beweglich und mit einem hölzernen Gehäuse umgeben. In dieses Fass wurde die Beschickung, mit siedendem Wasser gemengt, eingetragen, und während des Anquickens wurde ersteres durch heisse in das Gehäuse geleitete Wasserdämpfe, 75—78° + R., warm erhalten. Noch besser würde diese Erwärmung in gusseisernen Anquickfässern im Grossen vor sich gehen können *).

## IV. *Amalgamirversuche und deren Resultate.*

*1. Versuche nach Pollard'scher Art, kalt anzuquicken.*

Es wurden am 26. März 1839 folgende Beschickungen in 10 der unter *III. 1.* beschriebenen Apparate eingefüllt:

Versuch a) 1000 Gran Mühlenmehl B, mit 3000 Gran Wasser und 10000 Gran = 20 Unz. 400 Gran Quecksilber zur Gegenprobe der folgenden Versuche. Bei den verschiedenen Probirungen der Rückstände zeigte es sich: dass dieselben zuerst nach 9 Tagen bis auf ⅜ Loth entsilbert waren **). An Quecksilber fehlten nach Beendigung des Versuches incl. das Abdestilliren des Amalgams 85,3 Gran, mithin 0,853 p.C., welcher Verlust dem gewöhnlichen bei dem Anquicken in Fässern

*) Der Apparat zu den Anquickversuchen nach Art der Tortas bedarf seiner Einfachheit wegen keiner besondern Beschreibung.

**) Das Probiren der Rückstände wurde, wie ich dankbar erkenne, theils durch Hrn. G. P. Plattner, theils durch Hrn. A. F. Hamann ausgeführt.

= pr. Ctr. des verwendeten Quecksilbers 2,82 Loth ziemlich gleich kommt.

Es ergiebt sich aus dieser Gegenprobe, dass man zwar in Rücksicht auf die zum Anquicken nöthige bewegende Kraft etwas gewinnen, dagegen aber an Zeit viel bei der Pollard'schen Anquickmethode verlieren würde. Dieser Nachtheil würde selbst das Ersparen des Verwaschens der Rückstände nicht ausgleichen, übrigens würde die grosse Menge des in Arbeit zu nehmenden Quecksilbers, d. i. anstatt 500, 10000 Theile nicht hinderlich sein und man würde in die zuerst genommene Menge von Quecksilber wenigstens 10mal Silber niederschlagen können, ehe die Abpressung des Amalgams nöthig würde. Wenn aber bei dem gewöhnlichen Anquicken in Fässern die Rückstände bei 18stündiger Bewegung um ihre Axe gehörig entsilbert sind, so wurden bei vorliegendem Versuche, auf den Tag 6 Stunden Rührzeit gerechnet, 54 Stunden erfordert; auch müssten die stehenden Anquickfässer, um 10 Ctr. Erzbeschikkung, 100 Ctr. Quecksilber und 30 Ctr. Wasser aufzunehmen, von bedeutender Grösse sein.

Vers. b) 1000 Gran *rohes* Erzmehl der Beschickung A, 100 Gran des Magistrals No. 1, 10000 Gran Quecksilber und 3000 Gran Wasser. Mit dieser Beschickung wurde das Anquicken bis zum 8. April = 17 Tage = 102 Stunden Rührzeit fortgesetzt.

Da aber an diesem Tage die Rückstände noch 4,5 Loth Silber enthielten, mithin nur 1,5 Loth desselben extrahirt war, so wurde der Versuch, als völlig im Grossen unausführbar, unterbrochen.

Vers. c) Dieselbe Beschickung, mit dem Magistral No. 2, ohne Alaun, gab ein ganz ähnliches Resultat, nämlich nach 17 Tagen noch 4,7löthige Rückstande, wodurch sich wenigstens Berthier's Meinung, dass der Alaun aus dem Magistral wegbleiben könne, bestätigt.

Vers. d) Dieselbe Beschickung mit dem Magistral No. 3. Sie gab nach 17tägiger Anquickzeit auch noch Rückstände von 3,15 Loth Silbergehalt. Es war daher zwar durch die höhere Oxydation des Eisens etwas mehr Chlorsilberbildung eingetreten, allein demungeachtet würde, da nur die Hälfte des Silber-

gehaltes ausgezogen war, die hier im Kleinen versuchte Amalgamation roher Erze bei uns nicht anwendbar sein.

Der Quecksilberverlust bei den Versuchen b, c und d war etwas grösser wie bei dem Versuche a, nämlich bei b 1,25; bei c 1,17 und bei d) 1,26 p.C. Wahrscheinlich hatte sich bei diesen Versuchen mit rohen Erzen etwas Schwefelquecksilber gebildet und in die Rückstände begeben.

Vers. e) Es wurde beschickt:

1000 Gran der Beschickung *gerösteter* Erze C mit 10000 Gran Quecksilber, 3000 Gran Wasser und mit 100 Gran des Magistrals No. *1*. Der Versuch gab nach 20tägigem Anquikken und nach 120stündiger Rührzeit 2,3löthige Rückstände und 1,7 p.C. Quecksilberverlust.

Vers. f) Dieselbe Beschickung mit 100 Gran des Magistrals No. 2. gab 2,7löthige Rückstände und 1,5 p.C. Quecksilberverlust.

Vers. g) Dieselbe Beschickung mit 100 Gr. des Magistrals No. 3. hinterliess nach 20tägigem Anquicken 2,1löthige Rückstände und der Quecksilberverlust betrug 1,9 p.C.

Es würde daher auch diese Amalgamirmethode mit gerösteten Erzen und mit Magistralen nach Pollard's Art des Anquickens für uns, zumal da der Zuschlag von Magistralen höher als unser Zuschlag von 10 p.C. Kochsalz zu stehen kommt, und die Röstkosten nicht erspart würden, nicht anwendbar sein. Ueberdiess waren nur ⅞ des Silbergehaltes ausgezogen und das Anquicken dauerte länger. Die Mischung der Magistrale betreffend, zeigte es sich abermals, dass der Zusatz von Alaun überflüssig ist und dass das durch Salpetersäure höher oxydirte ein weniges kräftiger wirkte.

Um nun noch einmal das von Pollard angegebene Amalgamationsverfahren nicht sowohl in Hinsicht auf dessen Anquickmethode, sondern mit Berücksichtigung des *Zuschlages* zu prüfen, wurden am 20. April in Arbeit genommen:

Vers. h) 1000 Gran *rohe* Erzbeschickung A mit 3000 Gr. Wasser und 50 Gran *englische Schwefelsäure* von 0,790 spec. Gewicht.

Vers. i) 1000 Gran *geröstete* Beschickung C, ebenfalls 50 Gran derselben Schwefelsäure und

Vers. k) 1000 Gran *derselben* Beschickung mit 50 Gran

Schwefelsäure und 20 Gran gemeiner Salpetersäure von 1,175 spec. Gew.

Es wurden nun diese Anquickversuche bis zum 10. Mai d. i. 20 Tage lang mit täglich 5stündigem Umrühren betrieben und aller 5 Tage eine Silberprobe der Rückstände unternommen. Bei letztern ergab sich im Ctr. der probirten Rückstände:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Den 25. April Rückstand | von | h) | 5,7 | Loth, |
| — | — | i) | 3,4 | — |
| — | — | k) | 3,1 | — |
| Den 30. April Rückstand | von | h) | 5,4 | — |
| — | — | i) | 2,7 | — |
| — | — | k) | 2,3 | — |
| Den 5. Mai Rückstand | von | h) | 5,0 | — |
| — | — | i) | 1,5 | — |
| — | — | k) | 1,2 | — |
| Den 10. Mai Rückstand | von | h) | 5,0 | — |
| — | — | i) | 1,5 | — |
| — | — | k) | 1,0 | — |

Es ergiebt sich aus dieser Versuchsreihe, dass die Schwefelsäure bei dem Anquicken des rohen Erzes *fast ohne alle Wirkung blieb*, da das Quecksilber allein wohl eben so viel Silber würde ausgezogen haben, dass aber das Anquicken der gerösteten Erze mit Schwefelsäure allein und noch besser mit salpetersäurehaltiger Schwefelsäure *beachtungswerth* sei und vielleicht bei abgeänderten Beschickungsverhältnissen und Anquickmethoden wenigstens in theoretischer Hinsicht noch vortheilhaftere Resultate liefern könne.

Bei den hier versuchten Quantitäten von Säure würden wir aber, selbst wenn es im Grossen gelänge, die Rückstände bis auf $\frac{1}{2}$ Loth zu entsilbern, nicht auf die Kosten kommen, nämlich es würden 10 100pfündige Ctr. Erz erfordern 50 Pfund Schwefelsäure zu dem Preise = 3 Thlr. 3 Gr. oder 50 Pfd. Schwefelsäure und 20 Pfd. Salpetersäure zu 3 Gr. das Pfd. = 5 Thlr. 15 Gr., statt dass wir bei dem Rösten mit 100 Pfd. Kochsalz nur einen Aufwand von 1 Thlr. bedürfen.

*2. Versuche mit Magistralen nach Art des Anquickens in Torta's.*

Bekanntlich besteht die amerikanische Art, in Torta's anzuquicken (s. *meinen Grundriss der Hüttenkunde, S. 264*), darin, dass man nass gemachte rohe Silbererzschliche mit Wasser in der Consistenz eines steifen Breies in Haufen aufführt,

mit Quecksilber beschickt und den steifen Quickbrei von Zeit zu Zeit durchtreten lässt.

Zu der Nachahmung dieser Methode im Kleinen liess ich die Gemenge in flachen gläsernen Reibschalen darstellen, von Zeit zu Zeit einige Stunden lang aufrühren und das verdunstende Wasser, wenn der Quickbrei zu steif wurde, ersetzen.

Es wurden auf diese Weise nachstehende Beschickungen behandelt:

a) 1 Pfd. unserer gewöhnlichen gerösteten Amalgamirbeschickung B mit $\frac{1}{2}$ Pfd. Quecksilber und $\frac{3}{4}$ Pfd. Wasser als Gegenprobe.

b) 1 Pfd. der rohen Erzbeschickung s. II. A mit eben so viel Quecksilber und Wasser, so wie mit $2\frac{3}{8}$ Loth = 9 p.C. des Magistrals I. No. 1.

c) 1 Pfd. derselben Beschickung mit $2\frac{3}{4}$ Loth des Magistrals I. No. 2.

d) 1 Pfd. derselben Beschickung mit $2\frac{3}{4}$ Loth des Magistrals I. No. 3.

Die Resultate dieser Versuche waren nachstehende:

1) Die Beschickung a) war nach 8tägiger Behandlung bis auf $2\frac{1}{2}$ Loth; nach 14tägiger bis auf $1\frac{5}{8}$ Loth, nach 3wöchentlicher bis auf $\frac{3}{4}$ Loth und nach 4wöchentlicher zuerst bis auf $\frac{3}{8}$ Loth Gehalt entsilbert worden.

2) Der Rückstandsgehalt der Beschickung b) betrug nach 8tägigem Anquicken $5\frac{1}{4}$ Loth, 8 Tage später $4\frac{1}{8}$ Loth, wiederum 8 Tage später 3 Loth und am Ende der vierten Woche immer noch $1\frac{3}{8}$ Loth Silber. Zuerst in der dritten und vierten Woche des Anquickens hatte sich die graue Farbe des Quickbreies in licht Röthlichbraun, eine höhere Oxydation anzeigend, umgeändert.

3) Die Beschickung c) zeigte ein ähnliches Verhalten wie b). Mit Schluss der vierten Woche hielt der Rückstand $1\frac{1}{4}$ Loth Silber.

4) Die Beschickung d) mit dem durch Salpetersäure oxydirten Magistral zeigte in den angegebenen Zeiten: $4\frac{3}{8}$, $3\frac{1}{8}$, 2 und am Schlusse der Versuche $\frac{3}{4}$ Loth Silbergehalt des Rückstandes.

Es geht aus vorstehenden Versuchen hervor, dass überhaupt die Tortasamalgamation langsamer und unvollkommener

als die in Fässern vor sich geht; dass der Alaun im Magistral dessen Wirkung zur Chlorsilberbildung nicht erhöht; dass aber wohl das durch Schwefelsäure oxydirte schwefelsaure Eisenoxydul des Magistrals No. 3 die Chlorsilberbildung beschleunigt.

2. *Versuche, den Process des Anquickens durch die Anwendung der Dämpfe des siedenden Wassers zu unterstützen.*

Vers. a) In das Siedegefäss des Apparats s. III. 2. *a* wurde eingetragen:

1 Pfd. Freiberger Amalgamirbeschickung B,
10 - Quecksilber,
3 - Wasser und
$\frac{1}{8}$ - Eisendraht in spiralförmig gewundenen Stückchen.

Das hölzerne Dampfrohr wurde so gestellt, dass es in den dünnen Erzschlamm bis etwa $\frac{1}{4}$ Zoll hoch über die Oberfläche des unten im Fasse befindlichen Quecksilbers einragte. Die Eisendrahtstückchen schwammen natürlich in dem Erzschlamme dicht über dem Quecksilber. Durch das Eintreten der Wasserdämpfe in den Erzschlamm wurde letzterer in *steter Bewegung erhalten*, wodurch das Umrühren ersetzt werden sollte. Doch wurde der Sicherheit wegen die Quickmasse alle 30 Minuten einmal aufgerührt.

Es ergab sich bei diesem Versuche, dass die Rückstände zuerst nach 25 Stunden in 2 Tagen angewendeter Siedezeit, aber alsdann bis auf $\frac{1}{8}$ Loth Silbergehalt gebracht wurden. Der Quecksilberverlust betrug hingegen beinahe 2 p. C. (nämlich 6,1 Loth von 10 Pfd. des verwendeten). Es war mithin ein Theil des Quecksilbers höchst fein zertheilt in den dünnen Quickschlamm getreten. Noch muss ich bemerken, dass nur 1,7 p. C. am Silberausbringen nach der Zerlegung des Amalgams mittelst der Destillation fehlten. Da nun die Rückstände möglichst arm waren, so suchte ich das fehlende Silber und fand es in einer dünnen Bedeckung des Eisendrahts als Silberkupfer aufliegend.

Des starken Quecksilberverlustes und der längern Anquickzeit wegen muss ich daher das Resultat auch dieses Versuches — von welchem ich so viel erwartete — als für das Anquicken im Grossen unanwendbar verwerfen.

Vers. b) Besser gelang der Versuch, die Beschickung mit

heissem Wasser in das hölzerne Anquickfässchen (s. III. 2. h.) einzutragen und letzteres während der Anquickzeit durch Wasserdämpfe warm zu halten. Dabei erhielt sich die Wärme des Quickbreies zwischen 73 — 76° + R.

Die dem Anquickfasse übergebene Beschickung bestand aus:
1 Pfd. Freiberger Amalgamirbeschickung B,
½ Pfd. Quecksilber,
9 Loth Wasser und
2 Loth zerstücktem Eisenbleches.

Bei diesem Versuche wurden alle 2 Stunden Rückstandsproben genommen und deren Gehalt betrug:

| | Lth. | Qtch. | |
|---|---|---|---|
| Nach den ersten 2 Stunden Umgangszeit | 3 | 1 | |
| — — zweiten — — | 2 | — | — |
| — — dritten — — | 1 | 2 | — |
| — — vierten — — | — | 3 | — |
| — — fünften — — | — | 1 | — 3 Pfgw. |
| — — sechsten — — | — | — | — 3 Pfgw. |

Es war also unsere gewöhnliche Beschickung in 12 Stunden Zeit *gehörig und sehr gut* entsilbert worden. Dabei betrug der Quecksilberverlust nur, ungefähr wie gewöhnlich, 0,90 p.C.

Es ist einleuchtend, dass *das Resultat dieses Versuches* wegen der Möglichkeit, auf ähnliche Weise im Grossen anzuquicken, *Beachtung verdient*, und zwar:

a) weil man in kürzerer Zeit das Silber ausziehen würde;

b) weil die Rückstände sehr arm ausfallen dürften und

c) weil man auch wohl reichere als 6 — 7löthige Beschikkungen auf diese Art würde entsilbern können.

Man dürfte nur zur grössern Probe eins der umgehenden Anquickfässer mit einem Breterverschlage umgeben und aus dem Parterre des Amalgamirwerks die nöthigen Wasserdämpfe aus einem kleinen Dampfkessel in den Raum um das Fass leiten. Die Kosten der Wasserdampferzeugung würden hoffentlich durch die genannten Vortheile überwogen werden. Bei der Wiederholung des Versuches fand Hr. G. P. Plattner den Rückstandsgehalt nur ⅛ Loth incl. der Bleischwere. Nimmt man nun, wie es Erfahrung lehrt, an, dass jährlich angequickte 70000 Ctr. Erz 56000 Ctr. ¼löthige Rückstände hinterlassen, so würden, wenn die Rückstände bei der Dampfamalgamation ⅛löthig ausfielen, jährlich 437½ Mark Silber, 5687 Thlr. 12 Gr.

an Werth mehr ausgebracht und dadurch wohl die Kosten der Wasserdampferzeugung mehr als gedeckt werden.

*V. Versuch das Silber nach Berthier aus der Amalgamirbeschickung B durch Aetzammoniak auszuziehen.*

Es wurden 1000 Gran des Freiberger Mühlmehles B mit 3000 Gran starkem liquidem Aetzammoniak von 0,885 spec. Gew., d. i. ungefähr 29 p.C. ammoniakhaltigem Wasser in einem mit Blase verschlossenen Digerirkolben übergossen. Nachdem das Gemenge 4 Tage lang in der Zimmerwärme von 12—19° + R. unter öfterem Aufschütteln in Digestion erhalten worden war, erfolgte die Filtration und Aussüssung des Rückstandes. Dieser Rückstand der angewendeten $\frac{7}{8}$löthigen Beschickung hielt noch 5$\frac{1}{4}$ Loth Silber. Das Filtrat war von blass azurblauer Farbe und verrieth dadurch einen Kupfergehalt. Es wurde bis zur Trockne eingedampft und in einer kleinen Probirtute mit schwarzem Flusse reducirt.

Ich erhielt ein Metallkorn von 10,51 Gran Gewicht, bestehend aus:

| | | |
|---|---|---|
| Silber | 0,72 | Gran und |
| Kupfer | 9,79 | — |

Der Rückstand von der ersten Digestion wurde nochmals mit 3000 Gran liquidem Aetzammoniak in Digestion genommen, während der 4 Digestionstage zuweilen im Sandbade bis auf 40—50° + R erwärmt und am fünften Tage filtrirt und ausgesüsst. Das Filtrat war farblos und der Gehalt des Rückstandes betrug immer noch im Probircentner 4$\frac{7}{8}$ Loth. Es war demnach nur ungefähr $\frac{1}{3}$ des Silbergehaltes = 2$\frac{3}{8}$ Loth aus dem Probircentner ausgezogen worden, und ist daher — abgesehen von der Kostbarkeit eines solchen Processes im Grossen — von dieser durch Berthier vorgeschlagenen Extractionsmethode für uns durchaus kein Gebrauch zu machen.

Um nun bei dieser Gelegenheit zu erfahren, ob das Silber in dem mit Aetzammoniak behandelten Rückstande noch ganz oder zum Theil als Chlorsilber sich befinde, wurde derselbe mit dem vierfachen seines Gewichts wasserfreiem basisch-kohlensaurem Natron 1$\frac{1}{2}$ Stunden in einem hessischen Tiegel im Schmelzen erhalten. Der geschmolzene Inhalt des Tiegels wurde durch Sieden mit Wasser aufgeweicht und das Decoct filtrirt. Am

Boden des Tiegels fand sich ein Silberkörnchen von 5,?? Probirloth Gewicht. Das erhaltene Filtrat wurde mit dünner Salpetersäure ein wenig übersättigt, und da es sich dabei trübte, erwärmt und filtrirt. Aus diesem schwach sauren Filtrat fällte ich durch salpetersaures Silber Chlorsilber, welches völlig trocken 5,31 Probirloth wog und mithin 4 Loth in dem Rückstande noch vorhanden gewesenem Chlorsilber entsprach.

Der Probircentner Freiberger zum Anquicken fertiges Mühlenmehl enthält demnach:

| | |
|---|---|
| Chlorsilber, durch Ammoniak ausziehbar | 2 Loth |
| — — — nicht ausziehbar | 4 — |
| Silber, wahrscheinlich metallisch, oder zum Theil geschwefelt? | 1½ — |
| | S. 7½ Lth. |

Nach Hrn. G. P. Plattner's Meinung, welcher ich als wahrscheinlich beistimme, ist ein Theil des im Mühlenmehle enthaltenen Chlorsilbers im Röstfeuer so stark zusammengesintert, dass derselbe vom Ammoniak nicht gelöst werden kann; wohl aber erfolgt dessen völlige Zerlegung durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron.

*VI. Versuch, das Chlorsilber aus dem Mühlenmehle durch Sieden mit Kochsalzlösung zu scheiden.*

Schon seit längerer Zeit bediene ich mich in meinen Lehrcursen — um den Gehalt des Chlorsilbers im Freiberger Mühlenmehl nachzuweisen — des Auskochens desselben mit concentrirter Kochsalzlösung nach Walter. Um zu erfahren, wie weit noch dieser Werth oder das Mühlenmehl zu entsilbern stehe, wurden 1000 Gran der mehrmals erwähnten Beschikkung B (Mühlenmehl) mit 2000 Gran Kochsalz und 6000 Gran Wasser in einer Porcellanschale eine Stunde lang unter fleissigem Umrühren im Sieden erhalten, und es wurde sodann das siedende Decoct in eine Flasche, 4 Pfd. kaltes Wasser enthaltend, filtrirt; auch wurde der Rückstand auf dem Filter noch mit ein wenig siedender Kochsalzauflösung ausgesüsst. In dem Wasser der Untersetzflasche bildeten sich sogleich Wolken von Chlorsilber. Der getrocknete Rückstand zeigte bei dem Probiren im Ctr. nur noch 1,90 Loth Silbergehalt.

Durch ein zweites Sieden mit der Hälfte der zuerst ange-

endeten Kochsalzsolution wurde der Rückstand auf einen
ehalt von 1,27 Loth gebracht, woraus sich ergiebt, dass
r sämmtliche Chlorsilbergehalt des Mühlenmehles durch vor-
ehendes Verfahren ausgezogen werden kann. Ist nun auch
n diesem Extractionsverfahren wegen 1½löthiger verbleibender
ückstände im Grossen kein Gebrauch zu machen, so ergiebt
ch doch, dass man auf diesem Wege das Mühlenmehl siche-
r auf seinen Chlorsilbergehalt als mittelst des Ammoniaks prü-
n kann und dass wahrscheinlich bei der Dampfamalgamation
. *S. 475 dies. Aufs.*) die Zersetzung des Chlorsilbers durch
s im Quickbrei befindliche noch unzerlegte Kochsalz beför-
rt wird.

*II. Hauptresultat aller vorstehenden Versuche für die Praxis des Anquickens bei Freiberg.*

Es wird durch sämmtliche vorstehende Versuche abermals
chgewiesen: dass das Freiberger Amalgamirwerk weder von
r Torta'samalgamation mit und ohne ältere und neuere Ma-
strale; noch von der Anquickmethode nach Pollard einen
rtheilhaften Gebrauch machen kann und dass unter allen Ver-
chen nur das Anquicken in durch Wasserdämpfe zu erhit-
nden Anquickfässern Beachtung verdient.

---

## LXI.

## eber die Verbindungen des Eisenchlorids mit Wasser, Chlorkalium und Chlorammonium.

Von

J. FRITZSCHE.

(*Bullet. sc. de l'Academie de St. Petersb. No. 129.*)

*Eisenchlorid mit Wasser.*

Das Eisenchlorid kann sich mit dem Wasser in 2 verschie-
nen Verhältnissen zu krystallisirten Verbindungen vereinigen;
e eine derselben bildet grosse, dunkel rothgelbe Krystalle und
thält die geringere Menge Wasser, die andere dagegen, mit
össerem Wassergehalte, erhält man gewöhnlich nur in kry-
llinischen Massen von hell orangegelber Farbe. Beider Ver-

bindungen findet man in den Handbüchern erwähnt, aber weder ihr Verhältniss zu einander noch ihr Wassergehalt sind untersucht worden.

Wenn man eine Auflösung von Eisenchlorid abdampft, so kommt man zuerst auf einen Punct, bei welchem die Flüssigkeit beim Abkühlen gänzlich zu einer orangegelben Masse erstarrt. Diese Salzmasse bildet halbkugelförmige Drusen von strahlig-krystallinischer Structur, welche leicht schmelzbar sind und beim Erkalten bei + 28° C. wieder fest werden: sie ziehen zwar Wasser aus der Atmosphäre an, in trockner Zimmerluft aber kann man sie längere Zeit auf Papier liegen haben, ohne dass sie zerfliessen, wobei jedoch ihre Farbe, wahrscheinlich durch Bildung eines basischen Chlorids, dunkler wird. Schöne tafelförmige Krystalle derselben Verbindung von hell orangegelber Farbe und 2 — 3 Lin. Durchmesser hatten sich aus einer Lösung von Eisenchlorid gebildet, welche lange Zeit in einer Flasche im Keller aufbewahrt worden war, und in ihnen sowohl als in den krystallinischen Rinden habe ich den Wassergehalt zu bestimmen versucht. Alle meine Analysen jedoch haben mir nur annähernde Resultate gegeben, sowohl hinsichtlich des Wassergehaltes als auch der relativen Mengen von Eisen und Chlor. Da sich beim Abdampfen Eisenchlorür oder basisches Eisenchlorid gebildet haben konnte, so setzte ich der heissen Flüssigkeit erst etwas Chlorwasserstoffsäure hinzu, leitete dann so lange Chlorgas hindurch, bis Kaliumeisencyanid nicht mehr gefällt wurde, und liess nun erst die Krystallisation beginnen; mit dem so erhaltenen Präparate ist die Analyse III. angestellt, auch sie aber hat kein genaues Resultat gegeben. Um das Anziehen von Wasser während des Abwägens zu vermeiden, verfuhr ich bei II. so, dass ich die schön ausgebildeten Krystalle mit getrocknetem Fliesspapier abwischte und schnell in ein kleines, mit einem getrockneten Korke verschlossenes Röhrchen brachte, in welchem ich sie wog, bei I., III. und IV. aber so, dass ich einen Tiegel mit etwas Wasser auf die Wage stellte und die abzuwägende Quantität des Chlorids so schnell als möglich unter dieses Wasser brachte. Die zu III. angewendeten drusigen Massen waren von der Mutterlauge dadurch vollkommen befreit worden, dass ich eine grössere Menge derselben schmolz und die Flüssigkeit abgoss, als nur die Hälfte

wieder fest geworden war, eine Methode, welche mir nach [illegible]maliger Wiederholung ein völlig trocknes, zu Pulver zer[illegible]liches Präparat gab. Bei der Analyse wurde zuerst aus der [illegible] Salpetersäure angesäuerten Auflösung das Chlor durch Sil[illegible] und aus der abfiltrirten Flüssigkeit durch überschüssiges [illegible]moniak das Eisenoxyd gefällt, welches sich nach dem Glü[illegible] vollständig wieder in Chlorwasserstoffsäure auflöste und kei[illegible] Gehalt von Thonerde zu erkennen gab.

I. 0,251 Gr. schöne Tafeln gaben
0,079 Eisenoxyd und 0,400 Chlorsilber.
II. 0,220 Gr. schöne Tafeln gaben
0,069 Eisenoxyd und 0,351 Chlorsilber.
III. 0,162 Gr. schöne Tafeln gaben
0,053 Eisenoxyd und 0,263 Chlorsilber.
IV. 1,630 Gr. der drusigen Masse gaben
0,483 Eisenoxyd und 2,533 Chlorsilber.

| | I. | II. | III. | IV. | |
|---|---|---|---|---|---|
| Eisen | 21,79 | 21,72 | 22,22 | 20,54 | |
| Chlor | 39,04 | 39,09 | 39,50 | 38,64 | |
| Wasser | 39,17 | 39,19 | 38,28 | 40,82 | als Verlust. |

Diese Zahlen aber sind mit keiner Formel genau vereinbar [illegible] ich muss es unentschieden lassen, ob die beschriebene Ver[illegible]dung 10, 11 oder 12 Proportionen Wasser enthält; der Be[illegible]chnung nach sollen nämlich enthalten:

| | Fe Cl₃ + 10 Aq | + 11 Aq. | + 12 Aq. |
|---|---|---|---|
| Eisen | 21,67 | 20,91 | 20,21 |
| Chlor | 42,41 | 40,94 | 39,57 |
| Wasser | 35,92 | 38,15 | 40,22 |
| | 100,00 | 100,00 | 100,00. |

Wenn man die eben beschriebene Verbindung unter einer [illegible]locke über Schwefelsäure stehen lässt, so fängt sie bald an, [illegible] zerfliessen, indem sie Wasser abgiebt, und nachdem sich [illegible] die ganze Masse in eine dicke Flüssigkeit verwandelt hat, [illegible]ngen sich darin grosse Krystalle zu bilden an, in welche nach [illegible] nach die ganze Flüssigkeit sich umwandelt. Schneller er[illegible]lt man diese Krystalle in grösserer Menge, wenn man die [illegible]angegelbe Salzmasse schmilzt und so lange abdampft, bis die [illegible]lüssigkeit beim Abkühlen ganz fest wird, und hierauf die fort[illegible]gangene Salzsäure ersetzt; ich erhielt dann beim langsamen

Abkühlen Krystalle von der Grösse einer Haselnuss, mit welchen ich zur Entfernung der Mutterlauge eben so wie bei der obigen Verbindung verfuhr. Diese dunkel rothgelben Krystalle, welche ebenfalls leicht schmelzen und bei + 42° C. wieder erstarren, ziehen mit vieler Begierde Wasser aus der Atmosphäre an und erwärmen sich dabei stark; es ist daher schwierig, eine Menge davon zur Analyse abzuwägen, und ich habe mich daher ebenfalls eines gewogenen Gefässes mit Wasser bedient, in welches ich die Krystalle so schnell als möglich eintrug.

I. 0,330 Gr. gaben 0,133 Eisenoxyd und 0,680 Chlorsilber.
II. 0,215 Gr. gaben 0,088 Eisenoxyd und 0,441 Chlorsilber.
III. 1,990 Gr. gaben 0,790 Eisenoxyd und 4,103 Chlorsilber.
IV. 0,722 Gr. gaben 0,284 Eisenoxyd und 1,492 Chlorsilber.
V. 3,180 Gr. gaben 1,211 Eisenoxyd und 6,508 Chlorsilber.

Diese gefundenen Mengen entsprechen in Procenten:

| | I. | II. | III. | IV. | V. |
|---|---|---|---|---|---|
| Eisen | 27,57 | 28,37 | 27,48 | 27,28 | 26,38 |
| Chlor | 50,61 | 50,69 | 50,85 | 50,97 | 50,49 |
| Wasser | 21,82 | 20,94 | 21,67 | 21,73 | 23,13 als Verlust |

Auch hier variirt die Menge des Eisens, und die gefundenen Zahlen sind schwer mit einer Formel in Einklang zu bringen; es scheint jedoch hier $Fe\,Cl_3 + 5\,Aq.$ die richtige zu sein, welche nach der Berechnung enthalten soll:

| | |
|---|---|
| Eisen | 26,41 |
| Chlor | 51,69 |
| Wasser | 21,90 |
| | 100,00. |

Obgleich es mir nun nicht gelungen ist, bei der Untersuchung der beiden beschriebenen Verbindungen genaue Resultate zu erlangen, so ist doch wenigstens die Existenz zweier Hydrate des Eisenchlorids dargethan; zwischen diesen beiden giebt es keine krystallisirte Verbindung weiter, denn wenn man die beiden festen Körper zusammenbringt und zusammen schüttelt, so entsteht aus ihnen eine eben solche Flüssigkeit, wie man sie durch unvollkommenes Abdampfen der orangegelben Verbindung erhält. Daher krystallisiren auch die beiden Verbindungen nicht anders als aus Flüssigkeiten, welche so concentrirt sind, dass sie fast gänzlich erstarren. Bei dem Flüssigwerden der beiden festen Körper beobachtete ich eine gr-

nge Temperaturerniedrigung; wenn man dagegen der erhal-
nen Flüssigkeit Wasser zusetzt, so erhitzt sie sich bedeutend.

*Eisenchlorid mit Chlorkalium.*

Wenn man Chlorkalium in einem Ueberschusse einer con-
ntrirten Lösung von Eisenchlorid auflöst und die erhaltene
üssigkeit unter einer Glocke mit Schwefelsäure verdampfen
sst, so erhält man ein aus den beiden Körpern bestehendes
oppelsalz. Es bildet gelbrothe Krystalle von einigen Linien
urchmesser, welche nach Messungen, die Herr von Nor-
nskiold damit anzustellen die Güte hatte, dem hemipris-
atischen Systeme angehören. Sie bieten die Eigenthümlich-
it dar, durch Wasser in ihre beiden Bestandtheile getrennt zu
erden; da diese aber beide in Wasser löslich sind, so kann
an die Zersetzung nur bei kleinen Mengen von Wasser er-
nnen. Am schönsten sieht man sie unter dem Mikroskope
r sich gehen, wenn man einen kleinen Krystall in eine kleine
enge Wasser legt; es bilden sich dann augenblicklich auf
r ganzen Oberfläche des Krystalles kleine Krystalle von Chlor-
lium, welche durch die vom Auflösen des Eisenchlorids im
asser entstandene Strömung zum Theil vom Krystalle abge-
ült und neben ihm in der Flüssigkeit niedergelegt werden.
ar der Krystall klein genug und daher die um ihn gebildete
ülle von Chlorkalium nicht so stark, um der Einwirkung des
assers eine Grenze zu setzen, so wird er unter den Augen
s Beobachters vollkommen zersetzt in aufgelöstes Eisenchlo-
d und festes Chlorkalium, zu dessen Auflösung das vorhan-
ne Wasser nicht hinreichend sein darf. Löst man aber auch
eses noch auf und lässt die Flüssigkeit wieder verdampfen,
erhält man zuerst wieder ungefärbte Krystalle von Chlor-
lium, und erst bei einer grösseren Concentration der Flüssig-
it fängt die Bildung des Doppelsalzes an, bei welcher sich
nn dann die Verwandtschaft der beiden Bestandtheile so stark
äussert, dass kleine Krystalle von Chlorkalium dabei ohne Zu-
tun von Wärme oder Umrühren wieder aufgelöst und zur
ildung des Doppelsalzes verwendet werden. Auch im Grossen
kann man die Zersetzung des Doppelsalzes anschaulich machen,
wenn man Krystalle desselben auf einem Filter mit etwas Was-
r übergiesst, wobei ein Mehl von Chlorkalium, mit unzer-

setztem Salze gemengt, auf dem Filter zurückbleibt. Man kann also sagen, dass die Verwandtschaft des Eisenchlorids zum Chlorkalium geringer sei als zum Wasser, und dass die Verwandtschaft der concentrirten Eisenchloridlösung zum Chlorkalium die Anziehung der kleinsten Theilchen des Chlorkalium selbst überwiegt.

Die leichte Zersetzbarkeit des Doppelsalzes, welche auf der Oberfläche der Krystalle schon durch die Feuchtigkeit der Atmosphäre vor sich geht, macht es schwierig, Krystalle zur Analyse von der Mutterlauge zu reinigen, und daher sind auch die Analysen nicht so genau ausgefallen.

I. 0,311 Gr. gaben 0,077 Eisenox. u. 0,144 Chlorkalium
II. 0,611 Gr. gaben 0,152 Eisenox. u. 0,269 Chlorkalium
III. 1,158 Gr. gaben 0,281 Eisenox. u. 0,516 Chlorkalium
IV. 0,479 Gr. gaben 0,114 Eisenox. u. 1,020 Chlorsilber
V. 0,224 Gr. gaben 0,059 Eisenox. u. 0,483 Chlorsilber
VI. 0,251 Gr. gaben 0,062 Eisenox. u. 0,524 Chlorsilber.

Diese gefundenen Mengen entsprechen in Procenten:

| | I. | II. | III. |
|---|---|---|---|
| Eisen | 17,16 | 17,18 | 16,82 |
| Chlorkalium | 46,30 | 44,02 | 44,56. |
| | IV. | V. | VI. |
| Eisen | 16,50 | 18,25 | 17,12 |
| Chlorsilber | 52,53 | 53,12 | 51,39. |

Vergleicht man diese Zahlen mit denen aus der Berechnung der Formel

$$2\,K\,Cl + Fe\,Cl_3 + 2\,Aq.$$

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Chlorkalium | 45,53 | oder | Kalium | 23,93 |
| Eisen | 16,56 | | Eisen | 16,56 |
| Chlor | 32,42 | | Chlor | 54,02 |
| Wasser | 5,49 | | Wasser | 5,49 |
| | 100,08 | | | 100,00 |

so stimmen sie wohl nahe genug, um diese Formel als die richtige betrachten zu können. Chlor habe ich, der gutausgebildeten Krystalle ungeachtet, auch hier zu wenig erhalten.

### *Eisenchlorid und Chlorammonium.*

Wenn man Salmiak in einem grossen Ueberschusse einer Eisenchloridlösung auflöst und die Flüssigkeit unter einer Glocke mit Schwefelsäure verdampfen lässt, so erhält man

schöne granatrothe Krystalle, welche beständiger als die des Kalisalzes sind und die Zersetzungserscheinung durch Wasser nicht zeigen, weshalb man sich auch einer kleinen Menge Wassers zur Fortschaffung der Mutterlauge bedienen kann. Sie sind nach den Messungen des Herrn v. Nordenskiold mit dem Kalisalze isomorph, doch sind die Flächen des Prisma's hier seltener ausgebildet als bei jenem, und da die Axen der Grundform alle drei beinahe gleich sind, so wird man leicht verführt, sie für reguläre Octaëder zu halten.

Bei der Analyse erhielt ich folgende Resultate:

I. 0,647 Gr. gaben 0,183 Eisenoxyd u. 1,616 Chlorsilber

II. 0,260 Gr. gaben 0,076 Eisenoxyd u. 0,638 Chlorsilber

III. 0,492 Gr. mehrmals mit Wasser gewaschenes Salz gaben 0,139 Eisenoxyd.

Diese gefundenen Mengen entsprechen in Procenten:

| | I. | II. | III. |
|---|---|---|---|
| Eisen | 19,47 | 20,00 | 19,59 |
| Chlor | 61,66 | 60,38. | |

Der Berechnung der Formel $2NH_4Cl + FeCl_3 + 2Aq.$ zufolge soll die Menge des Eisens 19,00 und die des Chlors 61,98 betragen; berechnet man aber das bei I. gefundene Eisen als Chlorid, und für das übrigbleibende Chlor die entsprechende Menge Ammonium, so stimmt auch diese letztere Menge nahe mit der in der obigen Formel enthaltenen überein, und man hat:

| | Gef. | Berechn. |
|---|---|---|
| Ammonium | 12,07 | 12,72 |
| Eisen | 19,47 | 19,00 |
| Chlor | 61,66 | 61,98 |
| Wasser | 6,80 | 6,30 |
| | 100,00 | 100,00. |

Die Analyse giebt demnach eine gleiche Formel für das Ammoniaksalz wie für das Kalisalz und steht mit der Isomorphie der beiden Verbindungen im Einklange. Dadurch ist nun zwar die Existenz einer Verbindung von Salmiak und Eisenchlorid in bestimmten Verhältnissen hinreichend bewiesen, es bleibt jedoch noch zu erklären übrig, warum kleine Mengen von Eisenchlorid in allen Verhältnissen mit Salmiak zusammen krystallisiren, da diess doch beim Chlorkalium gar nicht stattfindet.

Will man aus dem Obigen einigen Nutzen für die Bereitung des officinellen Eisensalmiaks ziehen, so kann man sich folgender Methode bedienen, durch welche man ein stets gleiches Präparat mit Leichtigkeit erhalten kann. Man bereite sich zuerst ein krystallisirtes orangegelbes Eisenchlorid mit Beobachtung der angegebenen Methode zur Entfernung der Mutterlauge, schmelze dieses wiederum und reibe nun gewogene Mengen gepulverten Salmiaks mit dieser Flüssigkeit in einem Mörser zusammen, wodurch man ein gleichförmiges trocknes Pulver erhält, welches man in gut verschlossenen Gefässen vor dem Anziehen von Feuchtigkeit zu bewahren hat.

---

## LXII.

## *Aufsätze vermischten Inhalts.*

Von
G. OSANN.

### *1) Verfertigung starker Elektromagnete.*

Folgende Umstände sind es, welche bei Anfertigung von Elektromagneten hauptsächlich in Betracht kommen. Erstlich muss das Eisen, aus welchem der Elektromagnet gefertigt werden soll, möglichst weich sein; zweitens muss der Kupferdraht, welcher um das Eisen gewickelt werden soll, von beträchtlicher Stärke sein, und drittens müssen so viel Windungen als möglich auf dem Hufeisen angebracht werden.

1) Was den ersten Punct betrifft, so kann Eisen durch folgende Behandlungsweise sehr weich erhalten werden. Das zum Elektromagnet bestimmte hufeisenförmig gebogene Eisen wird mit einem Teig überstrichen, welcher aus folgenden Substanzen zusammengesetzt ist: 2 Th. Lehm, 1 Th. Thon und etwas Salmiak. Nachdem dieser Ueberzug vollkommen getrocknet ist, bringt man in einen Ofen eine Schicht Kohlen, legt ihn darauf und bedeckt ihn mit einer zweiten Kohlenschicht. Sie werden entzündet und nachdem das Feuer eine Stunde unterhalten worden ist, lässt man es langsam ausgehen und nimmt ihn erst heraus, nachdem der Ofen kalt geworden ist. Man schält jetzt den Thonbeschlag ab und umwickelt das Eisen mit einem leinenen Bande, so dass keine Stelle unbedeckt bleibt. Die Oberfläche des Bandes wird nun mit Firniss überzogen. Ich bediene mich hierzu einer Auflösung von gleichen Theilen

Schellack und Siegellack in Weingeist, der etwas Kienruss zugesetzt worden ist. Der Ueberzug wird mehrmals wiederholt, um ihm eine Dicke von ungefähr einer halben Linie zu geben.

Was den zweiten Punct betrifft, so kann man sich jetzt leicht aus Nürnberg Kupferdraht von beliebiger Stärke verschaffen. — Die Hauptschwierigkeit ist jedoch darin enthalten, diesen Kupferdraht gleichmässig zu wickeln. Da diess mit freier Hand nicht möglich ist, so habe ich mir eine Vorrichtung mamachen lassen, mittelst welcher der dickste Draht mit der grössten Leichtigkeit gewickelt werden kann. Beigegebene Figur stellt diese Vorrichtung dar. Bevor man sie in Anwendung bringt, lässt man sich zuvörderst eine Walze von Holz drehen, etwas dicker als das zum Elektromagnet bestimmte Hufeisen. Nachdem man hierauf nach der Grösse der Oberfläche des Eisens die Länge des aufzuwickelnden Kupferdrahts bestimmt hat, wird derselbe ausgeglüht, um ihn hierdurch so weich als möglich zu erhalten. Hierauf wird er bei *a* über die Rolle gezogen und dann an der Walze *l* mittelst eines eisernen Hakens, welcher sich an derselben befindet, befestigt. Mittelst des Handgriffes *d* wird die Walze herumgedreht und der Kupferdraht aufgewickelt. Um aus dem Kupferdraht aber Unebenheiten herauszubringen, wird an demselben mittelst eines Klobens das Gewicht *e* angehängt. Dieses zieht den Draht stramm an und folgt bei der Umwicklung demselben bis zur Stelle *a*. Hier wird es mittelst Oeffnung des Klobens vom Draht weggenommen und dann wieder an einer entfernteren Stelle befestigt.

Zwischen den 3 Beinen der Vorrichtung befindet sich das Bret, welches über dem Gewicht einen Ausschnitt hat, durch welchen dasselbe in die Höhe gezogen wird. Um die Walze zu befestigen, sind 2 Backen mit weiten Oeffnungen angebracht. Hierdurch wird es möglich, die Walze hin und her zu schieben und in dem Maasse, als der Kupferdraht sich aufwickelt, ihre Lage zu verändern. Ist der Kupferdraht völlig aufgewickelt, so wird die Spirale von der Walze gezogen und über das hufeisenförmige Eisen geschoben und mit der Hand angedrückt.

Bevor ich den Draht aufwickle, gebe ich ihm noch folgende

Beschaffenheit. Die Mitte desselben wird ungefähr $\frac{1}{4}$ seiner ganzen Länge mit Band umwickelt. Diess geschieht, damit die Windungen, welche in den Bogen des Hufeisens kommen, sich nicht unmittelbar metallisch berühren, sondern getrennt von einander sind. Ueber die Biegung hinaus sind die Windungen freier. Damit sie sich nicht berühren, nimmt man Bindfaden, befestigt ihn da, wo die Umwindungen mit Band aufhören und zieht ihn in jede einzelne Windung hinein. Durch diese Umwicklung mit Bindfaden geht jedoch ein Theil derselben verloren. Um diesen Verlust zu vermeiden, verfahre ich nun auf folgende Weise. Ich hänge das Eisen mit den Umwindungen in der Mitte auf, so dass beide Schenkel nach unten gekehrt sind. Hierdurch ziehen sich die beiden Spiralen durch ihr eigenes Gewicht etwas auseinander. Nachdem diess geschehen ist, drücke ich sie mit den Händen fest an die Schenkel und überziehe sie dann mit Firniss. Vermöge dieser Wirkung zieht sich die Auflösung ganz zwischen die Windungen hinein und bringt, nachdem sie getrocknet ist, eine vollständige Isolirung der einzelnen Windungen hervor.

Um die Stärke des Elektromagnets zu messen, bediene ich mich einer Vorrichtung von Holz in Form einer Wage. An der einen Seite befindet sich der Elektromagnet mit in die Höhe gerichteten Schenkeln, an der andern eine Wagschale von Holz, um Gewichte aufzunehmen. Durch den Anker geht ein Ring und von diesem ein Strick nach dem einen Ende des Wagbalkens. Der Anker muss sehr stark massiv von Eisen und im Verhältnisse zum Elektromagnet gross sein. Der Anker muss so gross sein, dass er die ganze Kraft des Elektromagnets in sich aufnimmt. Um diese zu finden, bin ich auf folgende Weise verfahren. Es wurde ein hufeisenförmiger Magnet auf einen Bogen Papier gelegt. Hieranf wurde der Theil des Papieres, welcher an die freien Enden des Magnets stiess, mit Eisenfeilicht bestreut und der Durchmesser des Bogens des Feilichts gemessen, der durch die magnetische Attraction hervorgebracht worden war. Ich fand, dass dieser $\frac{1}{8}$ der Länge des Magnets betrug. Nach diesem Verhältnisse ist die Höhe des Ankers zu nehmen.

*3) Eine neue Beobachtung, zur Reduction der Metalle auf nassem Wege gehörend.*

Man kann die Erscheinungen der Metallreductionen auf nicht pyrochemischem Wege in 3 Classen eintheilen.

1) Fällung eines Metalles aus seiner Verbindung auf trocknem Wege. Nach Fischer soll trocknes Chlorsilber durch Eisen zersetzt werden. Diese Ausscheidung dürfte den einfachsten Fall dieser Art von Zersetzung abgeben. Es leuchtet ein, dass hier nur eine einfache chemische Zersetzung stattfindet, bei welcher das Eisen sich des Chlors bemächtigt und das Silber ausscheidet. Bei dieser Art von Zersetzung würde man also nicht nöthig haben, elektrische Wirkungen, im engern Sinne genommen, als vorhanden anzunehmen.

2) Metallreductionen auf nassem Wege, welche theils chemisch, theils galvanisch sind. Diese metallischen Fällungen würden gar keine Schwierigkeit der Erklärung darbieten, wenn die metallischen Theile da, wo das in die Flüssigkeit gesteckte Metall aufgelöst wird, sich ausschieden und ohne einen sogenannten Baum zu bilden, niederfielen. Bekanntlich ist diess nicht der Fall, sondern es bildet sich ein Wulst von ausgeschiedenen Metalllamellen um das eingesteckte Metall, und zwar wächst dieser sogenannte Baum bei der fernern Ausscheidung nicht von innen nach aussen, sondern an dem äussersten Umfange fort. Es ist demnach klar, dass ausser der Kraft, welche das Metall ausscheidet, noch eine andere vorhanden sein muss, welche das ausgeschiedene Metall nach dem äussern Umfange hinführt. Dieser Schluss hat zu folgender Erklärung Veranlassung gegeben. Da dergleichen Metallvegetationen auf rein galvanischem Wege hervorgebracht werden können und nach der ersten Ausscheidung der Metalllamellen Bedingungen zu einer galvanischen Kette gegeben sind, so nimmt man an, dass die erste Ausscheidung chemisch, die spätere galvanisch sei. Hiermit ist jedoch noch nicht alles gethan. Es ist offenbar, dass da, wo der Sauerstoff des aufgelösten Metalloxyds an das hineingesteckte tritt, das Metall sich ausscheidet. Wodurch wird nun das ausgeschiedene Metall zu dem äussersten Umfange des bereits ausgeschiedenen geführt? Müssen wir hierzu eine Anziehungskraft annehmen oder eine Abstossungs-

kraft? Ich vermuthe, dass beide Kräfte zugleich wirksam sind. Das ausgeschiedene Metall ist gleichnamig elektrisch mit dem hineingesteckten, muss also von diesem abgestossen werden, und das bereits ausgeschiedene Metall ist durch die Berührung mit dem hineingesteckten entgegengesetzt elektrisch, muss demnach anziehend auf das ausgeschiedene wirken. — Eine jede Erklärung gewinnt an Festigkeit, wenn sie ausser den Fällen, für welche sie erdacht worden ist, auch noch auf analoge angewendet werden kann. Diess ist mit der hier gegebenen der Fall. Man giesse in einen Platintiegel verdünnte Salzsäure und halte ein Zinkstäbchen hinein, ohne jedoch den Tiegel zu berühren. Das Chlor wird sich mit dem Zink vereinigen und der Wasserstoff wird sich gasförmig entwickeln. So wie man aber das Zink mit dem Platin berührt, beschlägt die Oberfläche des Platins mit Wasserstoffgasblasen. Das Auftreten der Wasserstoffgasblasen an der Oberfläche des Platins hat offenbar seinen Grund in der Anziehung des durch die Berührung negativ gewordenen Platins zum positiven Wasserstoff und in der Abstossung des positiven Wasserstoffes von dem positiven Zink.

3) Endlich wo die Metallvegetationen durch elektrische Kräfte hervorgebracht werden, wo also durch galvanische Combinationen Metallbäume entstehen. Man bringe auf eine Glastafel einen Tropfen einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd und daneben einen Tropfen Salzsäure. In erstern legt man hierauf einen Platindraht und in letztern ein Stückchen Zink; berührt man nun beide mit einander, so wird sich am Platin ein Silberbaum bilden. Dieser entsteht nun blos durch die elektrische Disposition des Platins, welche durch die Berührung mit dem Zink hervorgerufen worden ist. Ebenfalls hierher zu rechnen sind die Fälle, wo ein und dasselbe Metall sich selbst aus seiner Auflösung fällt. Giesst man in ein Glas eine concentrirte Auflösung von Zinnchlorür, auf diese Wasser, und steckt durch beide ein Zinnstäbchen, so wird der untere Theil des Zinns aufgelöst, während an dem obern sich Zinn metallisch in Nadeln absetzt. Es ist einleuchtend, dass da, wo ein und dasselbe Metall an 2 Puncten 2 verschiedene Dispositionen annimmt, an dem einen oxydirt, an dem andern reducirt, die Erscheinung nicht anders als elektrisch erklärt werden kann.

Ich komme jetzt zu dem Versuche, welcher die Veranlassung zu diesem Aufsatze war.

Lehol hat neuerdings die Beobachtung gemacht, dass, wenn man in einem Platintiegel eine Kupferauflösung mittelst Eisen reducirt, auch der Platintiegel sich mit Kupfer überzieht, wenn das Eisen denselben berührt. Ich habe nun eine Abänderung dieses Versuches aufgefunden, welche für diese Art von Metallfällungen von Interesse ist. Wenn man nämlich in den mit Kupferlösung gefüllten Tiegel, anstatt unmittelbar das Eisenstängelchen hineinzustellen, dieses in eine unten und oben offene Glasröhre steckt und den Boden des Tiegels damit berühren lässt, so bildet sich nur ein Kupferniederschlag auf dem Platin von der Grösse der Oeffnung der Glasröhre. Obwohl im Innern der Glasröhre das Eisen sich mit Kupfer überzieht, so bleibt doch die innere Wand des Platintiegels unverändert. Dieser Versuch gelingt besonders leicht und gut, wenn man sich jener blauen Flüssigkeit bedient, welche man durch Behandlung des Kupfers mit einer Salmiakauflösung erhält.

Da dieser Versuch ganz dem analog ist, in welchem in Salzsäure Platin mit Zink berührt wird, so war es mir interessant zu versuchen, wie dieser unter gleichen modificirenden Umständen ausfallen würde. Es wurde daher in einen Platintiegel verdünnte Salzsäure gegossen, hierauf ein, an seinem untern Ende nicht abgeschliffenes Glasröhrchen bis auf den Boden gehalten und in dasselbe ein Zinkstängelchen gesteckt. Der Angriff der Salzsäure auf das Zink war in der Röhre sehr heftig. Ausserhalb derselben konnte anfänglich gar kein Beschlag von Gas an den Wänden des Platintiegels bemerkt werden. Nur am Boden des Tiegels und zwar in der Weite der Röhre fand ein geringer Beschlag von Wasserstoffgasblasen statt. Dieser verbreitete sich nach einiger Zeit etwas, doch war er immer sehr gering und nicht in Vergleich zu bringen mit dem Beschlage, der ohne die modificirende Glasröhre stattgefunden haben würde.

Ich änderte den Versuch in der Art ab, dass ich die Glasröhre mit Kitt auf dem Boden des Tiegels befestigte und hierdurch die Gemeinschaft der Flüssigkeit in der Röhre mit der aus der Röhre unterbrach. Der Erfolg war, dass sich jetzt gar kein Beschlag von Wasserstoffgas auf dem Platintiegel zeigte.

Diese beiden Versuche sind nach obiger Annahme, nach welcher bei diesen Ausscheidungen zugleich Attraction und Repulsion stattfinden, leicht zu erklären. Das ausgeschiedene Kupfer ist mit dem Eisen gleichnamig elektrisch, wird also von diesem abgestossen, und das Platin ist durch die Berührung negativ-elektrisch geworden und zieht nun vermöge dieser Beschaffenheit das Kupfer an. Befindet sich das Eisen in der Glasröhre, so kann diese Wanderung des Kupfers zu dem Platin nicht stattfinden, weil die Glasröhre auf ganz mechanische Weise diese verhindert. Dieselbe Erklärung passt auch für die Ausscheidung und das Auftreten des Wasserstoffes am Platin.

### 3) *Ueber eine physische Eigenschaft des Wasserstoffgases.*

Es ist bekannt, dass Wasserstoffgas schneller aus einer feinen Oeffnung ausströmt als andere Gase, vorausgesetzt dass Druck und Oeffnung, durch welche die Gase strömen, gleich sind. Da diese Thatsache für die Lehre von den physischen Eigenschaften der Gase von grosser Wichtigkeit ist, so habe ich einige Versuche hierüber angestellt, welche ich in Nachfolgendem mittheile. Der Apparat, dessen ich mich zu diesen Versuchen bediene, ist hier abgebildet. Beide Glocken enthalten gleichviel, jede 66 C. Z., und sind von gleicher Höhe; in ihre obere Oeffnung sind 2 Hülsen von Messing eingeschraubt, mit einer kleinen Oeffnung versehen, welche $\frac{3}{10}$ Millim. beträgt.



Bei der Anstellung der Versuche wurden beide Glocken mit gleichviel Gas angefüllt, hierauf wurde der Apparat unter Wasser gehalten, so dass die obere Oeffnung $\frac{1}{2}$ Zoll unter dem Wasser sich befand. Die Oeffnungen wurden zuvörderst mit dem Daumen zugehalten und dann zu gleicher Zeit frei gegeben *). Ich bemerke noch, dass das Bret, auf welchem die Glocken aufsitzen, unten Oeffnungen von der Weite der Glocken hat und dass diese durch einen Falz darin gehalten werden.

Die Versuche wurden nun in der Art angestellt, dass in die eine Glocke Wasserstoffgas, in die andere die damit zu vergleichende Gasart gebracht wurde. Es wurden jedesmal we-

*) Nachdem eine Zeit lang die Gase ausgeströmt waren, wurden die Oeffnungen zu gleicher Zeit wieder mit dem Daumen geschlossen und die Gase gemessen.

[ein]igstens 2 Versuche angestellt und dabei die Glocken gewechselt, so dass, wie z. B. beim ersten Versuche in der Glocke rechts Wasserstoffgas, in der links Sauerstoffgas sich befand, bei dem zweiten Versuche die Glocke rechts mit Sauerstoffgas und die links mit Wasserstoffgas gefüllt wurde.

Uebrigens hat die Weite der Oeffnung, durch welche das Gas strömt, Einfluss auf die Resultate, und ich werde bei ferner anzustellenden Versuchen hierauf Rücksicht nehmen. Alle die hier mitgetheilten Versuche gelten für die Weite einer Oeffnung von oben angegebenem Caliber.

1) Versuche mit Sauerstoffgas und Wasserstoffgas.

| | Menge des ausgeströmten Wasserstoffgases. | Menge des ausgeströmten Sauerstoffgases. |
|---|---|---|
| a) | 49 C. Z. | 18 C. Z. |
| b) | 37 — | 13 — |

Verhältniss des ausgeströmten Wasserstoffgases zum Sauerstoffgase wie 2,77 : 1.

2) Versuche mit Salpetergas und Wasserstoffgas.

| Menge des ausgeströmten Wasserstoffgases. | Menge des ausgeströmten Salpetergases. |
|---|---|
| 53 C. Z. | 23 C. Z. |
| 52 — | 19 — |
| 41 — | 14 — |
| 45 — | 18 — |

Verhältniss des Wasserstoffgases zum Salpetergas wie 2,56 : 1.

3) Versuche mit Schwefelwasserstoffgas und Wasserstoffgas.

| | Menge des ausgeströmten Wasserstoffgases. | Menge des ausgeströmten Schwefelwasserstoffgases. |
|---|---|---|
| a) | 42 C. Z. | 18 C. Z. |
| b) | 41 — | 16 — |
| c) | 49 — | 21 — |
| d) | 41 — | 17 — |

Verhältniss des Wasserstoffgases zum Schwefelwasserstoffgas wie 2,43 : 1.

4) Versuche mit ölbildendem Gas und Wasserstoffgas.

| | Menge des ausgeströmten Wasserstoffgases. | Menge des ausgeströmten ölbildenden Gases. |
|---|---|---|
| a) | 45 C. Z. | 17 C. Z. |
| b) | 37 — | 15 — |
| c) | 42 — | 14 — |
| d) | 43 — | 18 — |

Verhältniss des Wasserstoffgases zum ölbildenden Gas 2,60 : 1.

5) Versuche mit Stickgas und Wasserstoffgas.

| | Menge des ausgeströmten Wasserstoffgases. | Menge des ausgeströmten Stickgases. |
|---|---|---|
| a) | 38 C. Z. | 16 C. Z. |
| b) | 42 — | 17 — |
| c) | 38 — | 17 — |
| d) | 25 — | 10 — |

Verhältniss des Wasserstoffgases zum Stickgas wie 2,38:1.

6) Versuche mit Wasserstoffgas und mit kohlensaurem Gase.

| | Menge des ausgeströmten Wasserstoffgases. | Menge des ausgeströmten kohlensauren Gases. |
|---|---|---|
| a) | 36 C. Z. | 14 C. Z. |
| b) | 41 — | 17 — |
| c) | 37 — | 12 — |
| d) | 45 — | 15 — |
| e) | 44 — | 15 — |

Verhältniss des Wasserstoffgases zur Kohlensäure 2,78 : 1.

Um die Resultate zu übersehen, diene folgende Tabelle.

| | | Eigengewichte. |
|---|---|---|
| 1) H : O | 2,77 : 1 | 1,1026 |
| 2) H : C̈ | 2,78 : 1 | 1,5240 |
| 3) H : CH | 2,60 : 1 | 0,9800 |
| 4) H : N̈ | 2,56 : 1 | 1,0300 |
| 5) H : SH | 2,43 : 1 | 2,1870 |
| 6) H : A | 2,38 : 1 | 1,0200. |

Aus der Vergleichung der ausgeströmten Gasmengen mit den Eigengewichten ergiebt sich, dass beide in keinem directen Verhältnisse zu einander stehen. Dasselbe Resultat erhielt Faraday bei seinen Versuchen über die Zeiten, in welchen Gase durch Capillarröhren ausströmen. Von den Gasen, mit welchen ich Versuche angestellt habe, sind von ihm nur 2 versucht worden, die Kohlensäure und das ölbildende Gas. Bei hohem Drucke verhielten sich die Ausströmungsgeschwindigkeiten dieser Gase wie:

| | | |
|---|---|---|
| Wasserstoffgas | = | 57′,0 |
| Kohlensäure | = | 156′,5 |
| ölbildendes Gas | = | 135′,3 |

für gleiche Gasmengen.

Berechnen wir nach diesen Verhältnissen die Gasmengen

von Kohlensäure, ölbildendem Gas und Wasserstoffgas, welche in gleicher Zeit ausströmen, so erhalten wir für

Wasserstoffgas zu Kohlensäure 2,75 : 1
— — ölbildendem Gase 2,37 : 1,

welche von den von mir erhaltenen Zahlen 2,78 und 2,60 nicht sehr verschieden sind. Die Differenz bei dem ölbildenden Gase rührt offenbar daher, dass dieses Gas weniger leicht rein zu erhalten ist als die Kohlensäure.

---

## LXIII.

## *Nachträgliches über die quantitative Bestimmung des Eisens und anderer Metalle mittelst Kupfer.*

(Briefliche Mittheilung aus einem in der Akademie der Wissenschaften in München am 9. Novbr. 1839 vom Oberbergrath J. N. Fuchs gehaltenen Vortrage.)

Ich habe unlängst, unterstützt von Hrn. Joh. Scherer, Dr. der Medicin aus Aschaffenburg, welcher sich mit bestem Erfolge der Chemie widmet, wieder mehrere Versuche über die Bestimmung des Eisengehaltes von Eisenerzen angestellt, wovon ich Ihnen Einiges als Nachtrag zu meiner Abhandlung über diesen Gegenstand, welche in Ihrem höchst schätzbaren *Journal (Bd. VIII. S. 160.)* abgedruckt ist, mitzutheilen mich gedrungen fühle.

Vorzugsweise beschäftigten uns titanhaltige Eisenerze (Titaneisen von Aschaffenburg und Egersund), welche ein unerwartetes Verhalten zeigten. Wenn man nämlich ein hohles, höchst fein pulverisirtes Erz bis zur völligen Zersetzung mit Salzsäure kocht, durch chlorsaures Kali das Eisen alles auf das Maximum oxydirt, dann metallisches Kupfer hinzubringt und das Kochen fortsetzt, so nimmt die Flüssigkeit nach einiger Zeit eine kirschrothe Farbe an. Daraus war zu schliessen, dass nicht blos das Eisenoxyd, sondern auch die Titansäure unter diesen Umständen Sauerstoff an das Kupfer abgiebt, sich in Titanoxyd verwandelt und als solches in Salzsäure sich auflöst. Dieses bestätigten uns auch mit reiner Titansäure angestellte Versuche. Wird nämlich Titansäure, welche zuvor nicht ge-

glüht worden, mit Salzsäure und Kupfer gekocht, so löst sie sich sehr bald vollkommen auf und giebt eine sehr schöne carmoisinrothe Auflösung. Ammoniak, im Ueberschusse zugesetzt, bringt darin einen dunkel kirschrothen Niederschlag hervor, welcher allmählig weiss und in Titansäure verwandelt wird.

Meine Eisenprobe wäre demnach bei titanhaltigen Eisenerzen nicht anwendbar, indem sie blos dazu diente, die Gegenwart des Titans zu entdecken, aber nicht, die Quantität des Eisens auszumitteln. Dieses Verhalten der Titansäure, von der man bisher wusste, dass sie auf nassem Wege durch Eisen, Zinn und Zink zu Titanoxyd reducirt werden kann, war mir eine nicht willkommene Erscheinung, zumal da ich sie unter den Substanzen aufgeführt hatte, welche auf diese Eisenprobe keinen störenden Einfluss haben. Indessen hoffte ich doch, diesen Fehler wieder gut machen zu können, und es ist mir auch, wie ich glaube, gelungen.

Vielleicht, dachte ich, wird blos das Eisenoxyd zu Oxydul reducirt und die Titansäure nicht verändert, wenn man die Auflösung nicht mit Kupfer kocht, sondern bei der gewöhnlichen Temperatur sich selbst überlässt. Es war aber dabei vorauszusehen, dass das sich bildende salzsaure Kupferoxydul (Kupferchlorür) niederfallen, an das Kupfer sich anlegen und den Process hemmen würde. Deshalb hielt ich es für nothwendig, Kochsalzauflösung zuzusetzen, wodurch das salzsaure Kupferoxydul aufgelöst erhalten wird.

Der erste Versuch, welcher mit titanfreiem Brauneisenstein angestellt wurde, gab kein ganz günstiges Resultat. Die Flüssigkeit zeigte sich zwar nach einiger Zeit grünlich, zum Beweise, dass sich etwas Eisenoxydul gebildet und Kupfer aufgelöst hatte; allein nach Verlauf von 3 Wochen war sie noch nicht ganz entfärbt. Der hierbei begangene Fehler wurde aber bald entdeckt. Die Flüssigkeit stand nämlich nur auf dem Boden mit kurzen Kupferstreifen in Berührung und diese konnten daher zu wenig Wirkung ausüben. Als nachher längere genommen wurden, welche vom Boden des Gefässes bis zur Oberfläche der Flüssigkeit reichten, zeigte sich diese nach 5—6 Tagen, manchmal auch schon früher, völlig entfärbt; was im-

mer als ein sicheres Zeichen angesehen werden darf, dass der Process beendigt ist.

Damit begnügte ich mich aber noch nicht; es dauerte mir viel zu lange. Um schneller zum Ziele zu gelangen, setzte ich das Kupfer mit Platin in Berührung, indem ich einen starken Platindraht so bog, dass er 2 einander sehr nahe liegende Schenkel bildete, zwischen welche ich ein paar Kupferstreifen hineinschob und ihn dann nebst dem übrigen Kupfer in die Eisenauflösung versenkte. Der Process ging auch wirklich auf diese Weise weit schneller von statten und war gewöhnlich schon nach Verlauf von 24 Stunden beendigt. An warmen Tagen ging es schneller als an kalten, und wenn die Auflösung anfänglich warm war, so war die Wirkung schon nach 1 Stunde sehr merklich, indem die Flüssigkeit eine grünliche Farbe annahm.

Das zu dieser Operation dienende Gefäss, welches ein kleines Medicinglas sein kann, muss sehr gut verschlossen werden, was wohl am besten mit einem in Wachs getränkten Korkstöpsel geschehen kann, und die Flüssigkeit muss fast bis an den Stöpsel reichen.

Nachdem wir diese Erfahrungen gemacht hatten, nahmen wir die Versuche mit den titanhaltigen Eisenerzen wieder auf, welche uns, indem wir damit auf die so eben beschriebene Weise verfuhren, ganz befriedigende Resultate gaben. Es wurde nämlich bei der gewöhnlichen Temperatur nur das Eisenoxyd auf das Minimum der Oxydation zurückgeführt, die Titansäure aber nicht verändert und folglich nicht mehr Kupfer aufgelöst als die Gegenwart des Eisenoxyds auflösbar machte. Die völlige Farblosigkeit der Flüssigkeit war dafür hinreichender Beweis; es entsprach aber auch die aufgelöste Kupfermenge dem vorhandenen Quantum von Eisenoxyd.

Wenn die Flüssigkeit farblos geworden ist, so ist es nicht rathsam, sie noch länger in Berührung mit dem Kupfer zu lassen; denn wir bemerkten einmal, dass, bei längerem Stehen damit, sie anfing von unten herauf, wo unaufgelöste Titansäure lag, sich violett zu färben. Noch muss ich bemerken, dass bei der Gegenwart der Titansäure dieser Process merklich schneller fortschreitet, als wenn nichts davon vorhanden ist, und dass

in diesem Falle, wenn übrigens alles gehörig veranstaltet wird, der Platindraht entbehrt werden kann, weil man auch ohne Mitwirkung desselben in kurzer Zeit zum Ziele kommt.

Der kalten Probe, wie ich dieses Verfahren kurzweg nennen möchte, muss ich im Allgemeinen den Vorzug geben vor der heissen, d. i. der durch Kochen veranstalteten. Man braucht dabei keinen so grossen Ueberschuss von Salzsäure, welche sich während des Kochens zum Theil verflüchtigt und den Arbeiter belästigt. Der Zeitaufwand ist auch geringer; denn wenn der Process eingeleitet ist, so hat man sich in der Zwischenzeit bis zu seiner Vollendung nicht weiter damit zu befassen und kann sich unterdessen unbesorgt einem andern Geschäfte widmen oder zu mehreren Proben dieser Art Anstalt treffen. Ganz besonders aber empfiehlt sich die kalte Probe dadurch, dass dabei das Kupfer wenig oder gar nicht anläuft, während es bei der heissen immer einen schwarzen Anflug bekommt, wovon beim Abspülen desselben mit Wasser, wenn nicht mit grosser Sorgfalt verfahren wird, leicht etwas verloren gehen kann, wodurch kleine Fehler entstehen. Dieser Anflug, welcher bald stärker, bald schwächer ist, darf vor dem Wägen des Kupfers nicht weggenommen werden, weil er, so viel ich bis jetzt davon weiss, nichts anderes als metallisches Kupfer ist — in einem eigenen, vielleicht im *amorphen Zustande*. Ich werde hierüber noch weitere Untersuchungen anstellen und Ihnen in der Folge die Resultate davon mittheilen. Nur das will ich vorläufig noch anführen, dass die so angelaufenen Kupferstreifen, wenn sie schwach geglüht werden, die kupferrothe Farbe wieder bekommen, ohne dass ihr Gewicht merklich verändert wird.

Des in Rede stehenden einfachen Verfahrens wird man sich manchmal mit Vortheil bedienen können, um zu sehen, ob das bei Analysirung eisenhaltiger Körper erhaltene Eisenoxyd rein ist oder noch andere Substanzen, z. B. Kieselerde, Thonerde, Phosphorsäure etc., enthält. Wird es nämlich in Salzsäure wieder aufgelöst und mit Kupfer bestimmt, so wird das dadurch ausgemittelte Quantum mit dem durch die Analyse gefundenen nahe übereinkommen, wenn es rein ist; ist es aber verunreinigt, so wird das Kupfer eine geringere Menge anzeigen und zu einer weitern Untersuchung Veranlassung geben.

Durch schickliche Behandlung mit Salzsäure und Kupfer werden wahrscheinlich alle Metalle, welche von einer höheren Verbindungsstufe mit Sauerstoff oder Chlor auf eine niedere herabgebracht oder dadurch völlig reducirt werden können, quantitativ zu bestimmen sein, und wenn ihre Mischungsgewichte nicht schon bekannt wären, so würden sie sich dadurch finden lassen. Da bei einigen zugleich bestimmte Farbenveränderungen eintreten, so verräth sich dadurch auch ihre Qualität. So z. B. erhält man, wenn natürliches molybdänsaures Bleioxyd mit Salzsäure und Kupfer gekocht wird, eine dunkelbraune Auflösung; wolframsaurer Kalk, ebenso behandelt, giebt eine blaue Auflösung und setzt ein schwärzlich-blaues Pulver ab, das allmählig eine gelbe Farbe annimmt. Die gelbe Auflösung von salzsaurem Uranoxyd wird durch Kochen mit Kupfer grün. Den Goldgehalt einer Goldauflösung, welche keine Salpetersäure enthält, auf diese Weise zu finden, hat keine Schwierigkeit; man hat sich dabei nicht um das Gewicht des niedergeschlagenen Goldes zu bekümmern, was bekanntlich schwer zu sammeln ist.

Ohne Zweifel wird man auch den Silbergehalt des Chlorsilbers finden können, wenn man es mit Salzsäure und Kupfer gehörig behandelt.

Dieses wollte ich vor der Hand nur andeuten, um zu zeigen, dass sich diese Methode nicht blos auf die quantitative Bestimmung des Eisens beschränkt, sondern sich auch bei mehreren andern Metallen in Anwendung bringen lässt. Genauere Versuche hierüber werden nachfolgen.

München, den 12. Nov. 1839. Fuchs.

---

## LXIV.

## *Ueber ein phosphorsaures Eisenmangan.*

Vom

Oberbergrath und Prof. Dr. FUCHS.

Bei Zwisel im bayerischen Walde findet sich im Granit ein Mineral, welches in seinem Aeusseren, sowie im chemischen Verhalten die grösste Aehnlichkeit mit dem phosphorsauren Ei-

senmangan von Limoges (Triplit) hat. Ich würde mir daher nicht die Mühe gegeben haben, dasselbe vollständig zu analysiren, wenn mich nicht dazu sein grösserer Eisengehalt bewogen hätte, welcher auf nachstehende Weise ausgemittelt wurde.

Nachdem das Mineral in Salzsäure aufgelöst und das Eisen durch chlorsaures Kali auf das Maximum oxydirt war, wurde die Auflösung in ein kleines Medicinglas gebracht, reines metallisches Kupfer in Streifen, die durch einen gabelförmig gebogenen Platindraht zusammengehalten wurden, hinzugethan, das Glas mit Kochsalzauflösung fast ganz angefüllt, mit einem Korkstöpsel, der mit Wachs getränkt war, genau verschlossen und bei der gewöhnlichen Temperatur sich selbst überlassen. Nach Verlauf von 24 Stunden war die Flüssigkeit ganz entfärbt und somit der Process beendigt. Das Kupfer, das gar nicht angelaufen war, wurde herausgenommen, abgewaschen und getrocknet und nach seinem Gewichtsverluste, d. i. nach dem aufgelösten Kupferquantum, der Eisenoxydulgehalt des Minerals berechnet. Auf 100 Gran von diesem kamen 36,6 Gr. aufgelöstes Kupfer, welchem 41,56 Gran Eisenoxydul entsprechen, wie sich leicht durch Rechnung finden lässt.

Um das Eisen- und Manganoxydul von einander und von der Phosphorsäure zu scheiden, wurden 50 Gran mit 150 Gran kohlensaurem und 30 Gran salpetersaurem Natron gemengt, in einem Platintiegel geschmolzen und die geschmolzene Masse mit Wasser ausgekocht. Der unaufgelöste Rückstand wurde in Salzsäure aufgelöst und aus der Auflösung durch kohlensauren Kalk das Eisenoxyd und nachher das Manganoxyd durch Chlorkalkauflösung gefällt. Letzteres wurde, um den damit niedergefallenen Kalk wegzunehmen, mit sehr verdünnter Salpetersäure behandelt und, nachdem es getrocknet war, stark ausgeglüht. Das so erhaltene Manganoxyd-oxydul wog 10,93 Gran — entsprechend 20,34 p. C. Manganoxydul.

Das durch kohlensauren Kalk gefällte und mit dem Fällungsmittel gemengte Eisenoxyd wurde in Salzsäure aufgelöst und unter Beobachtung der nöthigen Cautelen mit Ammoniak präcipitirt. Es wog nach dem Ausglühen 25,8 Gran = 46,44 p. C. Eisenoxydul, also 4,88 mehr als mittelst Kupfer ausfindig gemacht worden. Dieses bewog mich, das Eisenoxyd wieder in Salzsäure aufzulösen und auf obige Weise mit Kupfer zu behandeln. Da-

durch wurden nur 39,7 p.C. Eisenoxydul ausgemittelt, weil ein kleiner Theil des Oxyds verloren gegangen war. Dieses beweist übrigens zur Genüge, dass das auf diesem Wege ausgeschiedene Eisenoxyd nicht rein sein konnte, sondern Phosphorsäure, vermuthlich zum Theil mit Kalk vereinigt, enthalten musste. Deshalb unterliess ich es auch, die Phosphorsäure, welche in der durch Auskochen mit kohlensaurem und salpetersaurem Natron geschmolzenen Masse erhaltenen Lauge enthalten war, abzuscheiden und zu bestimmen, was um so mehr unterbleiben konnte, da sie sich ohnehin nach geschehener Bestimmung der übrigen Bestandtheile ergeben musste.

Durch vorläufige Versuche hatte ich mich überzeugt, dass dieses Mineral auch Fluor in nicht unbedeutender Menge enthält, worauf ich daher ein besonderes Augenmerk richten musste. Um dieses zu bestimmen, wurden 100 Gran des Minerals mit 80 Gran frisch ausgeglühter Kieselerde gut gemengt und eine Stunde lang in einem Platintiegel stark geglüht. Der dadurch entstandene Gewichtsverlust der gesammten Masse betrug 4,45 Gran, welcher von nichts anderem herkommen konnte, als von verflüchtigtem Fluorsilicium. Danach berechnen sich für das Fluor 3,18 Gran, welche 4,76 Gran Eisen = 6,12 Gran Eisenoxydul in Anspruch nehmen. Nach Abzug dieses Eisenoxyduls von dem obigen mittelst Kupfer gefundenen Quantum bleiben 35,44 p.C. übrig, welche sich mit dem Manganoxydul in die Phosphorsäure theilen.

Beim Auflösen des Minerals in Salzsäure blieb etwas Kieselerde zurück, welche 0,68 p.C. betrug und ohne Zweifel nur als eingemengt zu betrachten ist.

Werden die aufgefundenen Bestandtheile dieses Minerals, nämlich Eisenoxydul, Manganoxydul, Fluor, Eisen und Kieselerde, welche zusammen 64,4 p.C. betragen, von 100 abgezogen, so bleiben für die Phosphorsäure 35,6.

Dasselbe enthält mithin:

| | |
|---|---|
| Phosphorsäure | 35,60 |
| Eisenoxydul | 35,44 |
| Manganoxydul | 20,34 |
| Fluor | 3,18 |
| Eisen | 4,76 |
| Kieselerde | 0,68 |
| | 100,00. |

Diese Resultate entsprechen ziemlich gut nachstehender Formel:

$$2\dot{F}e_3 \ddot{\bar{P}} + \dot{M}n_3 \ddot{\bar{P}} + F\,Fe.$$

Werden die Bestandtheile nach dieser Formel berechnet, so ergeben sich:

| | |
|---|---:|
| Phosphorsäure | 36,52 |
| Eisenoxydul | 36,84 |
| Manganoxydul | 18,67 |
| Fluor | 3,20 |
| Eisen | 4,77 |
| | 100,00. |

Da das nach der vorstehenden Formel berechnete Manganoxydul nicht das durch die Analyse gefundene Quantum erreicht und dasselbe überhaupt als vicariirend für das Eisenoxydul zu betrachten ist, so glaube ich, dass durch folgende einfachere Formel die chemische Zusammensetzung dieses Minerals richtiger ausgedrückt wird.

$$3\left.\begin{matrix}\dot{F}e_3\\ \dot{M}_3\end{matrix}\right\} \ddot{\bar{P}} + F\,Fe.$$

Daraus ersieht man, dass dieses Mineral eine *dem Apatit gleichmässige Zusammensetzung* hat.

Dieses Mineral fand sich bis jetzt nur in krystallinischen Massen, mit einem deutlichen, jedoch nicht vollkommenen Blätterdurchgange. Ausserdem sind daran noch versteckte Blätterdurchgänge zu bemerken, welche gegen jenen senkrecht gerichtet zu sein scheinen, aber weder hinsichtlich ihrer Zahl noch gegenseitigen Neigung bestimmt werden konnten. Daher lässt sich nicht mit Sicherheit angeben, zu welchem Krystallsystem es gehört. Wegen seiner Aehnlichkeit mit dem Apatit in der chemischen Zusammensetzung möchte ich glauben, dass es auch ähnlich wie dieser krystallisirt sei und der deutliche Blätterdurchgang nach der Grundfläche und die versteckten nach den Seitenflächen des hexagonalen Prisma's gehen, wie dieses auch gewöhnlich beim Apatit der Fall ist. Deshalb möchte ich dafür den Namen *„Eisenapatit"* in Vorschlag bringen.

Sein spec. Gew. fand ich = 3,97, die Härte fast gleich der des Apatits.

Der Glanz desselben ist fettartig, die Farbe nelkenbraun,

er Strich graulich-weiss, an den Kanten ist es durchschei-
end mit gelblicher Farbe, der Bruch uneben, mitunter auch
nvollkommen muschlig.

Vor dem Löthrohre verknistert es anfangs ziemlich stark
nd schmilzt dann sehr leicht unter Aufwallen zu einer me-
llisch schimmernden Kugel von bläulich-schwarzer Farbe,
'elche stark vom Magnet gezogen wird.

In Borax und Phosphorsalz ist es leicht auflöslich und
eigt mit jenem in der äussern Flamme die Reaction des Mangans.

Mit kohlensaurem Natron im Platinlöffel geschmolzen, kommt
e blaugrüne Farbe zum Vorschein, welche bekanntlich die
egenwart des Mangans verräth.

Als Pulver löst es sich unter Mitwirkung der Wärme leicht
Salzsäure auf, minder leicht in Schwefelsäure.

Wird das Pulver mit concentrirter Schwefelsäure über-
ossen und gelinde erwärmt, so entweicht Flusssäure in dem
laasse, dass dadurch auf die bekannte Weise Glas deutlich
eätzt werden kann.

Aus allem dem ersieht man, dass dieses Mineral in vielen
tücken mit dem Triplit von Limoges übereinkommt, aber auch
mehreren, besonders in der Zusammensetzung, nicht unbe-
eutend davon abweicht. Dessenungeachtet kann ich nicht glau-
en, dass sie specifisch verschieden seien. Berzelius und
'auquelin, welche bekanntlich den Triplit analysirten, hatten es
ine Zweifel mit nicht ganz reinen oder schon etwas verwitterten
xemplaren zu thun. Ich habe ihn chemisch nicht untersucht,
eil ich kein reines Stück davon besitze, und was seine phy-
sche Beschaffenheit anlangt, so bemerke ich nur, dass ich
ran 3 aufeinander senkrechte Blätterdurchgänge, wie sie an-
egeben werden, eben so wenig wahrnehmen konnte wie bei
m Mineral von Zwisel.

Zum Schlusse muss ich noch anführen, dass es Hr. Ber-
itz, welcher Bauinspector in jenem Districte ist, aufgefun-
n hat.

---

## Literatur.

**Das Laboratorium. Eine Sammlung von Abbildungen und Beschreibungen etc. 42. Heft (Apparate zur organischen Analyse). Weimar, im Verlage des Landes-Industrie-Comptoirs, 1839.**

***Giannibatt. Canobbio Manuale di chimica ad uso degli studenti. Parte 1. 2. Genua 16. 5½ L.***

**Bernhard, Repetitorium der Naturwissenschaften; oder Abriss der Physik, Chemie, Botanik, Zoologie, Mineralogie, für Studirende der Medicin. gr. 8. Berl. Becht. u. Hartse. 2 Thlr.**

***Commentario di preparazioni analisi ed osservazioni chimiche e farmaceutiche. Di Giov. Righini. Milano.***

**Die Pflanzenchemie, ein Handbuch für Aerzte und Apotheker. Unter theilweiser Zugrundlegung von *Thomson's organic chemistry* und mit Benutzung der besten Quellen bearbeitet von Albert Wellig, Dr. med. et chir. Leipz. 1839, bei F. C. W. Vogel. 8.**

**Lateinisch-deutsches und deutsch-lateinisches Droguen- und Chemikalien-Wörterbuch. Von Friedrich Buchner. Magdeb. 1840, im Selbstverlag des Verf. Leipz., in Commission bei J. I. Weber. 8. 245 S.**

Ueber arsenikhaltige Stearinlichter. Nach dem *Report of the Westminster medical society to London.* Nebst einem Vorwort von Th. Gross, Dr. med. Stuttgart. Hallberger'sche Verlagshandlung (ohne Jahrzahl).

Der angehende Chemiker oder Einleitung in die technische Chemie mit Angabe der interessantesten Experimente. Zum Gebrauch für Alle, welche sich mit der Chemie nach ihren Gesetzen und deren Anwendung im Leben beschäftigen oder bekannt machen wollen. Von Dr. Fr. Döbereiner, Assistenten des phys. Cab. u. chem. Laboratorii a. d. Univ. Halle etc. Stuttgart 1839. P. Balz'sche Buchh. gr. 8. 306 S.

Geschichte der inductiven Wissenschaften, der Astronomie, Physik, Mechanik, Chemie, Geologie u. s. w. von der frühesten bis zu unserer Zeit. Nach dem Englischen des W. Whewell, mit Anmerkungen von J. J. v. Littrow, Director der k. k. Sternwarte in Wien. 1. Theil. Stuttg. Hoffmann'sche Verlagsbuchhandlung. 1840. 8. 448 S.

*N. Meissas, Nouveaux élémens de chimie. 12. 15 Bog.*

Köhler, die Chemie in technischer Beziehung, 3. Ausg. Berl. Enslin. 8. 1⅔ Thlr.

---

# REGISTER

BER DIE DREI BÄNDE DES JAHRGANGES

1 8 3 9.

JOURNAL FÜR PRAKTISCHE CHEMIE.

BAND XVI—XVIII.



# A.



*) *Nw.* bedeutet Literarische Nachweisungen.

## B.

## C.

## D.



## E.

## F.

## G.



## H.

## I.



## K.

## L.

## M.

## N.



## O.

## P.

## Q.

## R.

# S.

# T.

## U.



## V.



## W.

## X.



## Z.

## U.



## V.



## W.

## X.



## Z.

Guss und Druck von Friedrich Nies in Leipzig.











